



Métalloporphyrines obéissantes : Détection et contrôle de la forme moléculaire dans une série de chiroporphyrines bridées

Anna Castaings

► To cite this version:

Anna Castaings. Métalloporphyrines obéissantes : Détection et contrôle de la forme moléculaire dans une série de chiroporphyrines bridées. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00129098

HAL Id: tel-00129098

<https://theses.hal.science/tel-00129098>

Submitted on 5 Feb 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée par

Anna CASTAINGS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE 1 - JOSEPH FOURIER

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

École doctorale de Chimie et Sciences du Vivant

Spécialité : CHIMIE

**Métalloporphyrines obéissantes.
Détection et contrôle de la forme moléculaire
dans une série de chiroporphyrines bridées**

Date de soutenance : 20 décembre 2006

Directeur de thèse : Jean-Claude Marchon

COMPOSITION DU JURY

Jean-Pierre SAUVAGE	Président
Éric ROSE	Rapporteur
Jean WEISS	Rapporteur
Jean Claude MOUTET	Examineur
Thierry BUFFETEAU	Examineur
Jean-Claude MARCHON	Examineur
Olivier REDON	Membre invité

Thèse préparée au Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée,
Commissariat à l'Énergie Atomique de Grenoble

RÉSUMÉ

Une série de chiroporphyrines bridées et leurs complexes métalliques, dans lesquels les substituants *méso* adjacents, dérivés du biocartol, sont liés deux à deux par une bride de n groupements méthylènes, a été préparée. Ces composés peuvent exister sous la forme de quatre atropoisomères ($\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha\alpha\alpha\beta$ ou $\alpha\alpha\beta\beta$) suivant que les substituants *méso* sont orientés au-dessus (α) ou en dessous (β) du plan moyen de la porphyrine. Nous avons caractérisé la conformation de ces porphyrines chirales à l'aide de plusieurs techniques spectroscopiques : résonance magnétique nucléaire du proton, dichroïsme circulaire électronique, et dichroïsme circulaire vibrationnel. Ces deux dernières techniques se sont révélées particulièrement utiles pour la caractérisation conformationnelle des métallochiroporphyrines paramagnétiques. La chiroporphyrine comportant les brides les plus courtes ($n = 8$), ainsi que son complexe de zinc, peuvent être isolés à l'état solide sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$, mais en solution ils sont soumis à des équilibres conformationnels aboutissant à des distributions d'atropoisomères qui dépendent fortement du solvant et de la concentration. L'addition de pipéridine en position axiale sur le complexe de zinc a une influence importante sur la distribution des atropoisomères. Inspirés par cette remarquable flexibilité conformationnelle, nous avons tenté de contrôler la forme moléculaire de quelques complexes métalliques dans cette série par plusieurs méthodes. Nos résultats démontrent qu'il est possible d'induire des changements conformationnels de grande ampleur ($\alpha\alpha\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta\alpha\beta$) dans les complexes de nickel(II) et de manganèse(II/III) par application d'un signal chimique ou rédox qui modifie l'occupation de l'orbitale stéréochimiquement active $3d_{x^2-y^2}$. Les basculements conformationnels observés sont réversibles. La bistabilité moléculaire que nous avons mise en évidence dans ces systèmes est potentiellement intéressante pour la conception de dispositifs nanoélectroniques tels que les mémoires moléculaires non volatiles.

Mots clés :

Porphyrines chirales

Équilibres atropoisomériques

Dichroïsme circulaire électronique

Spectroscopie infrarouge

Bistabilité moléculaire

Contrôle de la conformation

Dichroïsme circulaire vibrationnel

Résonance magnétique nucléaire du proton

ABSTRACT

Obedient metalloporphyrins.

Detection and control of the molecular shape in a series of bridled chiroporphyrins

A series of bridled chiroporphyrins and their metal complexes have been prepared, in which two n-methylene straps connect adjacent meso substituents by ester linkages. These compounds can exist as four atropisomers ($\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha\alpha\alpha\beta$ or $\alpha\alpha\beta\beta$) depending on the position of the meso groups relative to the macrocycle (α when above, β when below). We have characterized the conformations of these chiral porphyrins by several spectroscopic techniques: proton nuclear magnetic resonance, electronic circular dichroism, and vibrational circular dichroism. The last two techniques are particularly useful for conformational characterization of the paramagnetic metallochiroporphyrins. The bridled chiroporphyrin with the shortest straps ($n = 8$) and its zinc complex can be isolated as the $\alpha\alpha\alpha\alpha$ atropisomer in the solid state, but in solution they are subject to atropisomeric equilibria, resulting in atropisomer distributions that are strongly solvent and concentration dependent. Axial ligation by piperidine has a strong influence on the atropisomer distribution of the zinc complex. Inspired by this remarkable conformational flexibility, we have investigated several ways of controlling the molecular shape of some metal complexes in this series. Our results show that it is possible to trigger large conformational changes ($\alpha\alpha\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta\alpha\beta$) of the nickel(II) and manganese(II/III) complexes with a chemical or redox signal that changes the occupancy of the stereochemically active $3d_{x^2-y^2}$ orbital. The observed conformational switches are reversible. The molecular bistability found in these systems is potentially interesting for applications in nanoelectronic devices such as non-volatile molecular memories.

Mots clés :

Chiral porphyrins

Atropisomeric equilibria

Electronic circular dichroism

Infrared spectroscopy

Molecular bistability

Conformation control

Vibrational circular dichroism

Proton nuclear magnetic resonance

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique (LCIB) du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC) au CEA-Grenoble (Commissariat à l'Énergie Atomique). Ces travaux ont été financés par le programme des Micro et nanotechnologies du Ministère de la Recherche à travers la bourse « RTB : Post C-MOS moléculaire 200 mm ». Dans ce cadre, ces travaux sont également associés au Laboratoire d'Intégration Mémoires et Nanodispositifs du Département d'Intégration Hétérogène Silicium du Leti au CEA Grenoble.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur Jean-Claude Marchon, qui a dirigé cette thèse, de m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour avoir suivi avec intérêt et enthousiasme l'avancement de mes travaux, pour m'avoir aidée, soutenue tout au long de ces trois années. Je lui suis particulièrement reconnaissante de m'avoir fait confiance et de m'avoir appris à toujours vouloir progresser.

Mes remerciements vont également à Monsieur Robert Baptist pour avoir régulièrement pris connaissance de la progression de ma thèse et m'avoir conseillée avec bienveillance pour que ces travaux s'inscrivent dans la dynamique globale du programme RTB. Je remercie Xavier Hugon, Olivier Redon et Annie Baudrant du Leti d'avoir suivi l'avancée de mes travaux.

Toute ma sympathie va à Mesdemoiselles Florence Duclairoir, Alexandra Fateeva et à Monsieur Mike Robitzer pour les échanges scientifiques enrichissants que nous avons partagés et je les remercie tout particulièrement pour leur amitié sincère qui m'a beaucoup touchée.

Je remercie Monsieur Jacques Pécaut pour sa grande disponibilité et son aide concernant tous les problèmes de cristallographie.

Je voudrais remercier vivement Messieurs Jean-Claude Moutet, Jean-Pierre Sauvage, Eric Rose et Jean Weiss d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse de sincères remerciements à Monsieur Thierry Buffeteau pour m'avoir accueillie au laboratoire de physico-chimie moléculaire de l'université de Bordeaux I et avoir collaboré avec nous en ce qui concerne le dichroïsme circulaire vibrationnel des

chiroporphyrines bridées. J'exprime aussi toute ma gratitude et ma sympathie à mes autres collaborateurs, Monsieur Latévi Max Lawson Daku, Madame Sylvie Rodin Bercion, Monsieur Gennaro Pescitelli et Monsieur Lorenzo Di Bari pour avoir accepté de participer à ce travail et avoir apporté une si grande expertise dans leurs domaines respectifs.

Je remercie Colette Lebrun et Pierre-Alain Bayle pour leur aide en spectrométrie de masse et en spectroscopie RMN.

Un grand merci à Zohra Termache et Monique Drevon pour leur gentillesse et leur efficacité à résoudre les problèmes administratifs.

Je suis reconnaissante envers Sarah Bousba et Flora Chambon, les stagiaires que j'ai encadrées, pour avoir participé à la synthèse des chiroporphyrines bridées.

Merci à toutes les personnes du département qui m'ont aidée scientifiquement ou par leur sympathie durant cette thèse : Bruno Jousset, Benjamin Grevin, Lorette Scifo, Fabrice Mathevet, Patrice Rannou, Jean-François Jacquot, Peter Brough, Emilie Robert et bien d'autres.

Enfin, je remercie chaleureusement ma famille pour le soutien et l'amour inconditionnels qu'ils m'ont témoignés.

*À mes parents,
À mon frère,
À Didier et Léo*

Sommaire

SOMMAIRE

	Pages
Résumé en français	3
Résumé en anglais	4
Remerciements	5
Abréviations	17
Introduction générale	21

<p>Chapitre I</p> <p>Introduction bibliographique</p> <p><i>Page 25</i></p>

I.1. Mémoires moléculaires volatiles	29
I.1.1. Mémoires moléculaires dites « résistives »	30
I.1.2. Mémoires moléculaires dites « capacitives »	31
I.1.3. Mémoires moléculaires dites « à grille flottante »	33
I.2. Molécules bistables	36
I.3. État de l'art au laboratoire	44

<p>Chapitre II</p> <p>Caractérisation par spectroscopie RMN des chiroporphyrines bridées (BCP-8 et BCP-9)</p> <p>et de leurs complexes de zinc et de nickel</p> <p><i>Page 51</i></p>
--

II.1. Synthèse et purification des chiroporphyrines bridées	53
II.1.1. Synthèse du di-biocartol ester : DBE-n	53
II.1.2. Synthèse des chiroporphyrines bridées H ₂ BCP-n	55

II.2. Les bases libres H₂BCP-8 et H₂BCP-9	58
II.2.1. La base libre H ₂ BCP-8	60
II.2.1.1. RMN dans différents solvants	61
II.2.1.2. RMN à température variable	62
II.2.2. La base libre H ₂ BCP-9	66
II.2.2.1. RMN dans différents solvants	68
II.2.2.2. RMN à température variable	69
II.3. Les complexes de nickel NiBCP-8 et NiBCP-9	71
II.3.1. RMN de NiBCP-8 dans différents solvants	73
II.3.2. RMN de NiBCP-8 à température variable	75
II.4. Les complexes de zinc ZnBCP-8 et ZnBCP-9	76
II.4.1. Le complexe de zinc ZnBCP-8	76
II.4.2. Le complexe de zinc ZnBCP-9	77
II.5. Les porphyrines épimérisées	78
II.5.1. Les bases libres	79
II.5.1.1. La base libre H ₂ BCP-8'	79
II.5.1.2. La base libre H ₂ BCP-9'	81
II.5.2. Les complexes de nickel	82
II.5.3. Les complexes de zinc	84
II.6. Conclusion	84
Partie expérimentale	87

Chapitre III

Étude des équilibres conformationnels en solution de ZnBCP-8 et H₂BCP-8

Page 95

III.1. RMN de ZnBCP-8 et H₂BCP-8 dans différents solvants deutérés, à différentes concentrations	97
III.1.1. Dans le chloroforme	99
III.1.2. Dans le dichlorométhane	101
III.1.3. Dans le benzène	104
III.1.4. Dans le toluène	106
III.1.5. Dans le nitrobenzène	108
III.1.6. Bilan	111
III.1.7. Interprétation des résultats	115
III.1.8. Expériences de RMN EXSY	120
III.2. RMN de ZnBCP-8 dans différents solvants en présence de pipéridine	124
III.3. RMN de ZnBCP-8 à température variable dans différents solvants	132
III.4. Conclusion	137
Partie expérimentale	138

Chapitre IV

Caractérisation par dichroïsme circulaire électronique des chioporphyrines bridées H₂BCP-8 et H₂BCP-9 et de leurs complexes de zinc, de nickel et de cuivre

Page 145

IV.1. Rappels sur le dichroïsme circulaire	147
IV.2. Spectres de dichroïsme circulaire électronique des chioporphyrines bridées H₂BCP-8 et H₂BCP-9 et de leurs complexes de zinc, de nickel et de cuivre	148

IV.3. Conclusion	155
Partie expérimentale	156

<p align="center">Chapitre V</p> <p align="center">Contrôle de la forme moléculaire des chiroporphyrines bridées</p> <p align="center"><i>Page 159</i></p>
--

V.1. Introduction	161
V.2. Complexes de nickel BCP-8	163
V.3. Complexes de manganèse BCP-8	170
V.3.1. Synthèse et caractérisation du complexe Mn(III)ClBCP-8	170
V.3.2. Préparation et caractérisation du complexe Mn(II)BCP-8	178
V.3.2.1. Tentatives de synthèse directe	179
V.3.2.2. Tentatives de réduction	180
V.3.2.2.1. Tentative de réduction par ZnHg	180
V.3.2.2.2. Tentative de réduction par Cr ²⁺	184
V.3.2.2.3. Tentative de réduction par Cr(acac) ₂	187
V.3.2.2.4. Tentative de réduction par le sodium	189
V.4. Conclusion	193
Partie expérimentale	195

<p align="center">Chapitre VI : Caractérisation par dichroïsme circulaire électronique des</p> <p align="center">chiroporphyrines bridées MBCP-n</p> <p align="center"><i>Page 199</i></p>
--

VI.1. Dichroïsme circulaire électronique des complexes de nickel NiBCP-n	201
VI.2. Dichroïsme circulaire électronique des complexes de cuivre CuBCP-n	206
VI.3. Dichroïsme circulaire électronique des complexes de zinc ZnBCP-n	209

VI.4. Dichroïsme circulaire électronique des bases libres H₂BCP-n	211
VI.5. Dichroïsme circulaire électronique des complexes de manganèse(III)	
MnClBCP-n	213
VI.5.1. Dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-n en solution dans le dichlorométhane	213
VI.5.1. Dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-n en solution dans le toluène	215
VI.5.1. Dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-n en solution dans l'éthanol	217
VI.6. Conclusion	219
Partie expérimentale	221

<p style="text-align: center;">Chapitre VII</p> <p style="text-align: center;">Caractérisation par dichroïsme circulaire vibrationnel des chiroporphyrines bridées</p> <p style="text-align: center;">MBCP-8 et MBCP-9</p>

Page 227

VII.1. Introduction	229
VII.2. Mesure des spectres d'absorption infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel de MBCP-8 et MBCP-9	231
VII.2.1. Spectres d'absorption infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel de H ₂ BCP-8, H ₂ BCP-9, ZnBCP-8 et NiBCP-8	231
VII.2.2. Spectres d'absorption infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel de Mn(III)ClBCP-8	236
VII.2.3. Spectres d'absorption infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel de ZnBCP-8 dans différents solvants	239

VII.3. Calcul des spectres d'absorption infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel de NiBCP-8 et ZnBCP-8 par DFT	242
VII.3.1. Première série de calculs	242
VII.3.1.1. Étude du complexe de nickel NiBCP-8	243
VII.3.1.2. Étude du complexe de zinc ZnBCP-8	245
VII.3.2. Deuxième série de calculs	247
VII.4. Conclusion	251
Partie expérimentale	253
Conclusion générale	256

Annexes

Page 261

Annexe 1 : Publications	263
Annexe 2 : Calcul des contributions au dichroïsme circulaire électronique de NiBCP-8 et ZnBCP-8	265
Annexe 3 : Calcul des contributions au dichroïsme circulaire électronique de NiBCP-10, calculs de dynamique moléculaire, déconvolution heuristique des spectres ECD de NiBCP-n	275
Annexe 4 : Spectres d'absorption UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique des chiroporphyrines bridées	287
Annexe 5 : Géométries optimisées de H ₂ BCP-8 et données cristallographiques de NiBCP-9'	315
Annexe 6 : Fonctionnement du spectromètre VCD, spectres d'absorption infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel des chiroporphyrines bridées	329

Abréviations

ABRÉVIATIONS

^1H	proton
1D	une dimension
2D	deux dimensions
BCP	bridled chiroporphyrin (chiroporphyrine bridée)
β -pyr	β -pyrrolique
Bn	benzyle
Bu ^t	tertiobutyle
CCM	chromatographie sur couche mince
CD	circular dichroism (dichroïsme circulaire)
Cf	confer
CMOS	complementary metal oxide semiconductor (circuit intégré composé de paires complémentaires et symétriques de transistors MOSFET de type p et de type n)
COSY	correlation spectroscopy (spectroscopie de corrélation)
TOCSY	total correlation spectroscopy (spectroscopie de corrélation totale)
Cy	cyclohexyle
DBE	di-biocartol ester
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzoquinone
DFT	density functional theory (théorie de la fonctionnelle de densité)
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DNP	dioxynaphtalène
ECD	electronic circular dichroism (dichroïsme circulaire électronique)
ES	electrospray (électronébulisation)
Éq	équivalent
Et	éthyle
EtOH	éthanol
EXSY	exchange spectroscopy (spectroscopie d'échange)
FET	field effect transistor (transistor à effet de champ)
ie	c'est-à-dire
IR	infrarouge
Me	méthyle
MeOH	méthanol
MM	molecular mechanics (mécanique moléculaire)

NOE	nuclear Overhauser effect (effet nucléaire Overhauser)
NOESY	nuclear Overhauser effect spectroscopy (spectroscopie de l'effet nucléaire Overhauser)
Np	néopentyle
ox	oxydation
Ph	phényle
Pip	pipéridine
red	réduction
RMN	résonance magnétique nucléaire
ROESY	rotating-frame Overhauser enhancement spectroscopy (spectroscopie par effet Overhauser dans le référentiel tournant)
RX	rayons X
SM	spectrométrie de masse
TDDFT	time dependent density functional theory (théorie de la fonctionnelle de densité dépendante en temps)
TFA	acide trifluoroacétique
THF	tétrahydrofurane
TMCP	tétraméthylchioroporphyrine
TPP	tétraphénylporphyrine
TTF	tétrathiafulvalène
UV	ultra-violet
VCD	vibrational circular dichroism (dichroïsme circulaire vibrationnel)
Vis	visible
ZINDO	Zerner's intermediate neglect of differential overlap (négligence partielle du recouvrement différentiel, méthode proposée par Zerner)

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans le contexte de la miniaturisation des composants électroniques, l'idée d'utiliser des molécules uniques ou des petits ensembles de molécules pour remplacer certains éléments est sans aucun doute un défi extrêmement stimulant pour la communauté scientifique. L'une des clés du problème pourrait bien être détenue par les chimistes qui sauraient concevoir des molécules aux propriétés ajustables à la demande.

Les travaux de la littérature montrent déjà quelques exemples de molécules ou d'assemblages moléculaires qui pourraient éventuellement remplir les fonctions de diodes, d'interrupteurs, de capacité, des fils conducteurs etc... En particulier, l'utilisation de molécules pour stocker des informations dans des mémoires est une perspective très attrayante qui motive un certain nombre de scientifiques. Une propriété récurrente (mais pas indispensable) pour ce type d'application est que la molécule présente un caractère bistable.

Dans notre laboratoire, des métalloporphyrines chirales bridées ont été préparées. Elles sont désignées par MBCP-n où n désigne le nombre de chaînons méthylène dans la bride. Les chiroporphyrines BCP-8 présentent une remarquable flexibilité conformationnelle qui s'apparente à la bistabilité. Nous pensons qu'il serait possible de contrôler la forme de ces chiroporphyrines en appliquant un signal (chimique, électronique etc...) sur ces molécules. Nous avons donc approfondi l'étude de ces composés en portant nos efforts sur leur caractérisation conformationnelle et sur le contrôle de leur forme moléculaire.

Le **chapitre I** est consacré à une introduction bibliographique sur les systèmes expérimentaux existants proposés comme mémoires moléculaires.

Dans le **chapitre II**, nous présentons la synthèse des chiroporphyrines bridées et la caractérisation des bases libres H₂BCP-8 et H₂BCP-9 et de leurs complexes de nickel et de zinc par spectroscopie de RMN.

Nous avons étudié les équilibres conformationnels en solution mis en jeu pour H₂BCP-8 et ZnBCP-8 et les résultats sont exposés dans le **chapitre III**.

Les **chapitres IV** et **VI** présentent l'utilisation du dichroïsme circulaire électronique comme sonde conformationnelle pour étudier les chiroporphyrines bridées.

Dans le **chapitre V**, nous développons l'étude du contrôle de la forme moléculaire de nos composés avec les chiroporphyrines de nickel et de manganèse.

Enfin, le **chapitre VII** expose nos récents travaux en dichroïsme circulaire vibrationnel et montre que cette spectroscopie permet aussi de caractériser la conformation de nos porphyrines.

Chapitre I

Introduction bibliographique

La miniaturisation des composants électroniques a continuellement progressé au cours des dernières décennies. Jusqu'à une époque récente, l'approche par voie descendante (dite « top-down »), qui consiste à travailler sur des composants macroscopiques en diminuant progressivement leur taille, était l'unique possibilité. Cette approche, conduisant les physiciens et micro-électroniciens à manipuler des éléments toujours plus petits, présente des limitations physiques et technologiques.

Une nouvelle méthodologie a donc été imaginée pour pallier à ces limitations et est désignée comme l'approche ascendante (dite « bottom-up »). Elle consiste à partir d'éléments nanoscopiques conçus de façon adéquate, à savoir des molécules, et à les assembler afin d'obtenir des propriétés fonctionnelles intéressantes.

Dans ce contexte, Aviram et Ratner ont postulé dans un article précurseur paru en 1974 que des molécules pourraient remplir les fonctions de composants électroniques¹. Depuis, il a été démontré que des molécules (ou des assemblages moléculaires) pouvaient fonctionner comme des diodes, des interrupteurs, des capacités, des fils conducteurs etc... et que ces composants électroniques moléculaires de base pouvaient être assemblés dans des architectures logiques^{2,3}.

Ainsi, dans la dernière décennie, un très fort intérêt s'est développé pour l'étude de systèmes électroniques à base de composants moléculaires, en particulier pour le stockage d'information^{4,5,6,7,8}. Parmi ces systèmes, plusieurs font intervenir des porphyrines^{5,8}. Ces molécules présentent plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications visées :

- métallées ou non, ces molécules sont électroactives : elles peuvent stocker des charges dans des états redox discrets fournissant ainsi une approche de « programmation » accessible via des réactions d'oxydation ou de réduction
- elles offrent un large éventail de possibilités de synthèse permettant ainsi d'adapter au mieux la morphologie de la molécule aux propriétés attendues
- elles sont résistantes du point de vue thermique ce qui peut être une caractéristique indispensable pour résister au process d'intégration dans un composant.

Parmi les différents dispositifs actuels de stockage de l'information, il convient de distinguer les mémoires dites volatiles des mémoires dites non volatiles. Les mémoires volatiles ou mémoires vives ne conservent les données que l'on y inscrit que tant qu'elles sont alimentées

par un courant électrique. Dans les mémoires volatiles les plus répandues, il est nécessaire que l'information soit « rafraîchie » plusieurs milliers de fois par seconde afin d'être conservée. Dans les mémoires non volatiles en revanche, l'information est retenue même lorsque l'appareil n'est plus alimenté. Ces mémoires peuvent être conçues telles que leur contenu soit établi de façon permanente ou qu'il puisse être modifié.

Si l'on souhaite concevoir des mémoires non volatiles à base de molécules, il est nécessaire que le système utilisé puisse rester dans l'état écrit ou effacé qui a été programmé en l'absence de tension à ses bornes. Pour cela, il doit pouvoir exister dans deux états stables ; il sera alors qualifié de bistable.

Nous commencerons donc par proposer une définition générale de la bistabilité. Une ensemble de particules est dit bistable lorsque l'énergie libre du système présente trois points critiques : deux sont des minima (A et C) et le troisième est un maximum (B) (voir figure I-1). Le maximum se trouve nécessairement entre les minima et peut être visualisé comme une barrière. Par défaut, le système se trouvera donc dans l'un des deux états de plus basse énergie. La transition entre les états d'énergie libre minimum nécessite une forme d'énergie d'activation afin d'atteindre la barrière. Ensuite, le système relaxera vers l'autre état de plus basse énergie.

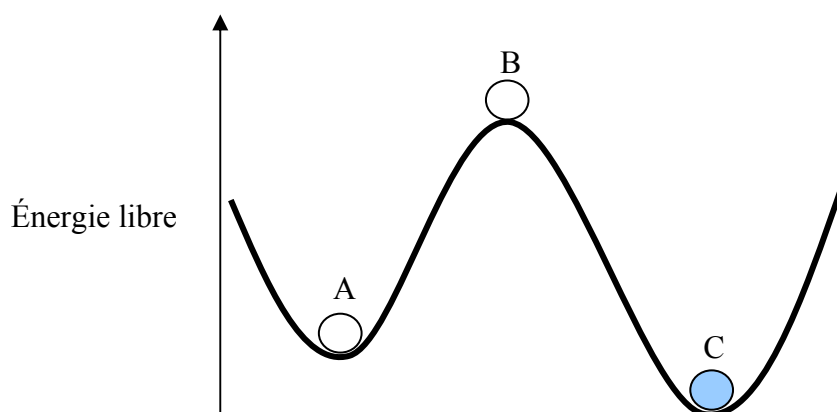


Figure I-1. Illustration de la bistabilité

Pour stocker une information dans une mémoire moléculaire non volatile, il semble donc nécessaire d'utiliser un tel système possédant deux états stables et conçu de telle façon que l'on puisse passer de l'un à l'autre de ces états en appliquant un signal (électrons, photons, signal chimique etc...). L'application d'un tel signal pourra modifier les énergies relatives

des minima A et C. Par exemple, l'état initial le plus stable C, après application d'une perturbation momentanée, se trouvera déstabilisé par rapport à l'état A ; ceci est illustré sur la figure I-2. À son tour, l'état stable A pourra être déstabilisé par application d'une perturbation momentanée inverse, qui aboutira de nouveau à l'état stable C. Les états A et C sont stables en l'absence de perturbation.

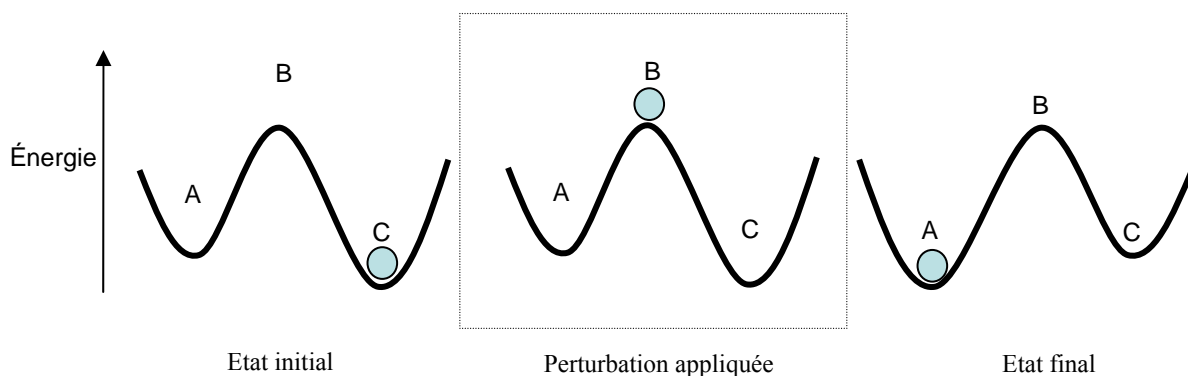


Figure I-2. Illustration d'un système bistable auquel est appliquée une perturbation

Notre laboratoire développe depuis 1999, la synthèse de métalloporphyrines chirales bridées pour la catalyse énantiosélective. L'étude de ces porphyrines a montré qu'elles présentaient une bistabilité conformationnelle potentiellement intéressante pour des applications dans les nanotechnologies, en particulier dans les mémoires moléculaires. Depuis 2003, nous nous sommes orientés vers cette nouvelle voie de recherche et nous avons étudié les propriétés de ces chiroporphyrines bridées dans le but de les intégrer à des composants de nanoélectronique.

Dans la première partie de cette introduction nous décrirons quelques exemples de mémoires volatiles, ensuite nous présenterons un certain nombre de molécules bistables potentiellement intéressantes pour les mémoires moléculaires non volatiles et enfin nous présenterons un état de l'art des travaux du laboratoire.

I.1. Mémoires moléculaires volatiles

Depuis quelques années, sont apparus divers types de dispositifs expérimentaux que l'on a désigné sous le nom de mémoires moléculaires. Nous proposons ici de les classer dans trois catégories et de présenter pour chacune, le type de fonctionnement et quelques exemples : les mémoires dites « résistives », les mémoires dites « capacitives » et les mémoires « à grille flottante ». Il existe d'autres types de mémoires que les trois que nous exposons ci-après

(optiques, magnétiques, à changement de phase etc...) mais nous nous limiterons ci-dessous aux trois types cités plus haut.

I.1.1. Mémoires moléculaires dites « résistives »

Dans les mémoires moléculaires dites « résistives », l'information est stockée dans deux états de résistivité différente de la molécule. Dans ce cas, les molécules peuvent être considérées comme des commutateurs présentant un état de forte résistivité et un état de faible résistivité que l'on pourrait contrôler par l'application d'une tension adaptée.

Tour et coll.^{9a} ont conçu des nanocellules dans lesquelles ils ont assemblé entre deux électrodes d'or des molécules de mononitro oligo(phénylèneéthynylène) avec deux fonctions terminales thiol (voir figure I-3). Comme le montre la figure I-4, un état fortement conducteur (État 0) a été observé entre 0 et -2 V (courbes a à c). Une tension de -8 V est ensuite appliquée pendant 100 ms afin de générer un état non conducteur de la molécule (État 1). C'est l'état qui peut être observé sur les courbes d à f. Il existe donc un rapport de conductivité de 400 :1 entre l'état 0 et l'état 1. Les auteurs proposent que cette différence de conductivité repose sur une modification de la conjugaison de la molécule qui est directement liée au fait qu'elle soit sous la forme d'un radical anion (État 0 : conducteur) ou d'un dianion (État 1 : non conducteur)^{9b}. Un temps de rétention de 9 jours a pu être observé pour ces dispositifs. C'est le temps maximum pour lequel il n'existe pas de fuite électronique et donc de perte d'information.

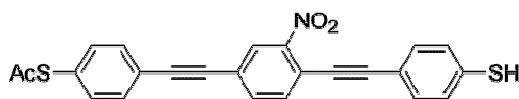


Figure I-3. Mononitro oligo(phénylèneéthynylène) avec deux fonctions terminales thiol utilisées dans les nanocellules de Tour et coll.

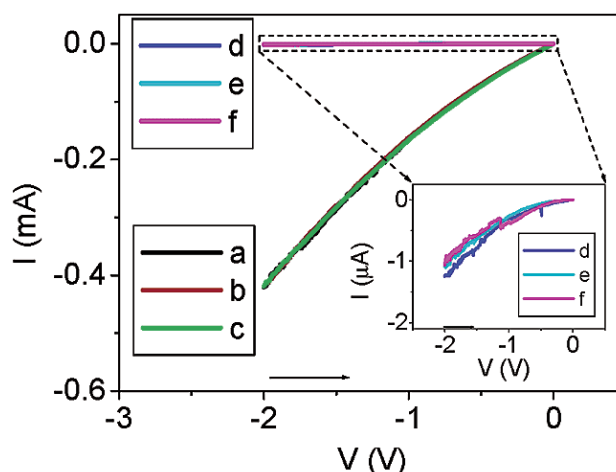


Figure I-4. Évolution du courant (I) en fonction de la tension (V) de la nanocellule avant (courbes a à c) et après (courbes d à f) trois pulses de tension de -8 V à 297 K. L'état 0 initial est représenté par les courbes a à c. Le zoom montre que les courbes d à f (état 1) correspondent à un courant de l'ordre du microampère.

L'interprétation proposée par les auteurs concernant l'origine de la conductivité a été examinée en utilisant des méthodes calculatoires et les résultats sont quelque peu controversés. En effet, Seminario et coll.¹⁰ ont testé le mécanisme proposé par des méthodes de calculs *ab initio* et ont observé que la molécule ne devrait être conductrice que lorsque qu'elle est à l'état réduit, mais Birge et coll.¹¹ ont suggéré que c'est une oxydation qui a lieu et qui permet la conduction. Ainsi, si la commutation a été observée et vérifiée à de nombreuses reprises, son mécanisme précis demeure incertain.

I.1.2. Mémoires moléculaires dites « capacitives »

Dans ce type de mémoires, les molécules présentant plusieurs états redox permettent de stocker des charges. Ainsi, comme dans une capacité classique, il existe un « état 0 » non chargé et un « état 1 » chargé.

Un exemple de capacité moléculaire à base de dérivés de porphyrines et de ferrocène dans des couches moléculaires auto-assemblées a été présenté par Bocian et coll.^{5c}. Les auteurs ont conçu une cellule de type capacité électrochimique dans laquelle une couche de molécules auto-assemblées est ancrée sur du silicium via des liaisons Si-O-C. Ces molécules sont baignées par une solution électrolytique dans laquelle est plongée une électrode d'argent. Les molécules utilisées et un schéma du dispositif sont représentés sur la figure I-5.

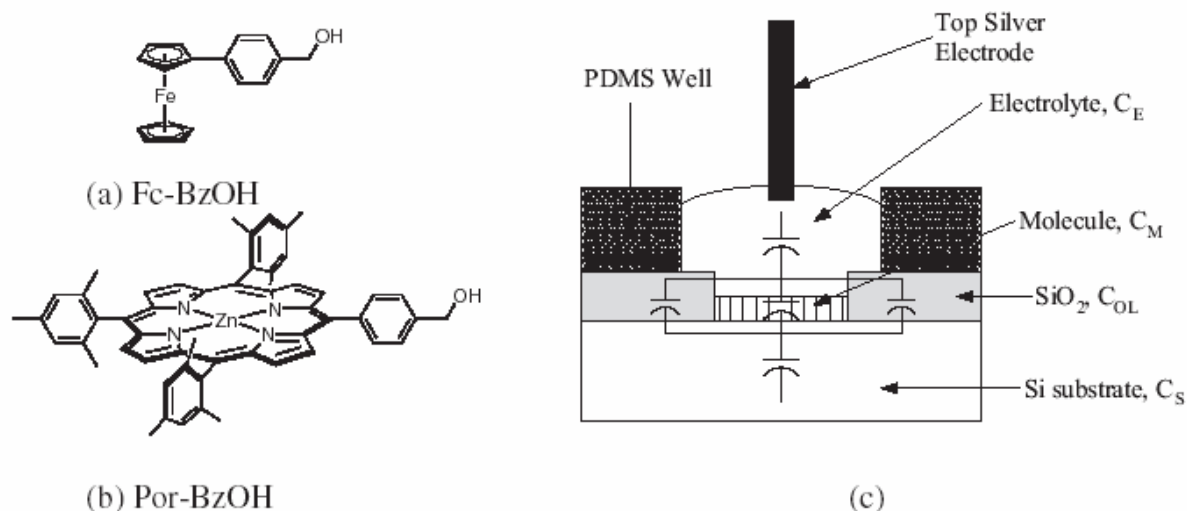


Figure I-5. a) 4-ferrocenylbenzyl alcool : Fc-BzOH ; b) 5-(4-hydroxymethylphenyl)-10,15,20-trimesitylporphyrinatozinc(II) : Por-BzOH c) Schéma de la cellule électrochimique capacitive de Bocian et coll.^{5b}

Sous l'effet d'un potentiel approprié, les molécules peuvent être oxydées et des électrons sont transférés de la couche moléculaire vers le substrat en silicium. Il en résulte le stockage d'une charge positive dans la couche de molécules, ce qui correspond à l'état 1, l'état écrit de la mémoire. En appliquant un potentiel réducteur, les électrons reviennent du silicium vers la couche de molécules, revenant à l'état initial. Le dispositif se trouve alors dans l'état effacé, l'état 0.

Les auteurs ont caractérisé des couches mixtes de Fc-BzOH et de Por-BzOH par voltamétrie cyclique. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure I-6 pour des ratios variables de chacune des molécules. Ils montrent que les vagues redox des couches mixtes ont lieu à des potentiels suffisamment distincts pour que l'on puisse réduire/oxyder sélectivement le ferrocène ou la porphyrine (une fois ou deux fois) –voir figure I-6-.

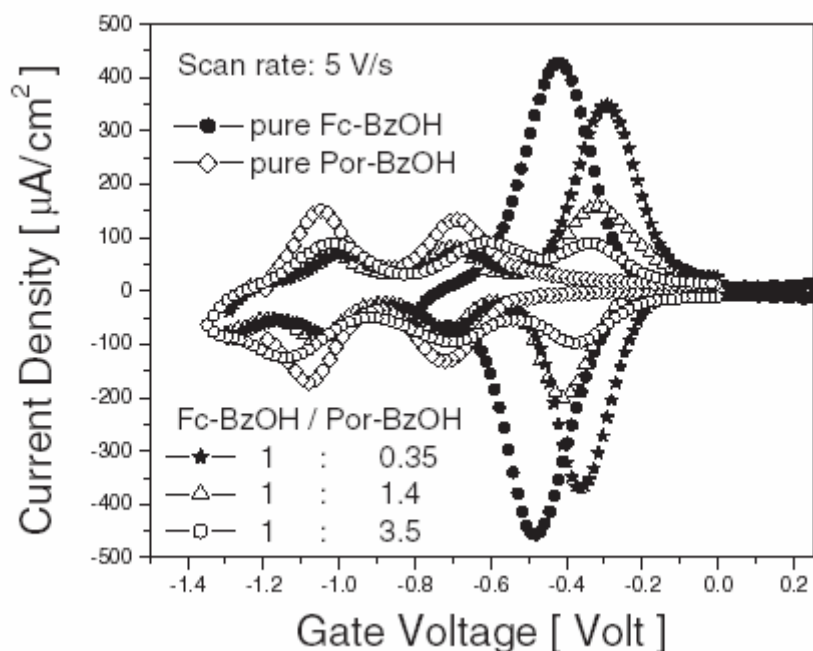


Figure I-6. Voltamétrie cyclique des cellules électrochimiques capacitives de Bocian et coll.^{5b}

Les auteurs prouvent dans ce cadre qu'ils peuvent charger et décharger de façon réversible les couches moléculaires auto-assemblées dans une cellule électrochimique capacitive. Il faut toutefois souligner que dans ce type de mémoire non volatile, la lecture de l'information est également destructive car en effet, lire l'état de la capacité équivaut à la décharger.

I.1.3. Mémoires moléculaires dites « à grille flottante »

Le fonctionnement d'une mémoire dite « à grille flottante » est très proche de celui d'un transistor à effet de champ classique. Dans une mémoire à grille flottante à base de molécules, les composés moléculaires électroactifs remplaceront la grille flottante et auront pour fonction de stocker des charges. Les charges stockées dans les molécules, modifieront par effet de champ la conductivité du dispositif. Le stockage des charges est possible si plusieurs états rédox sont accessibles pour la molécule.

Le dispositif proposé par Lieber et coll. consiste en un transistor à effet de champ comprenant un nanofil fonctionnalisé par des phtalocyanines de cobalt. Il est présenté sur la figure I-7.

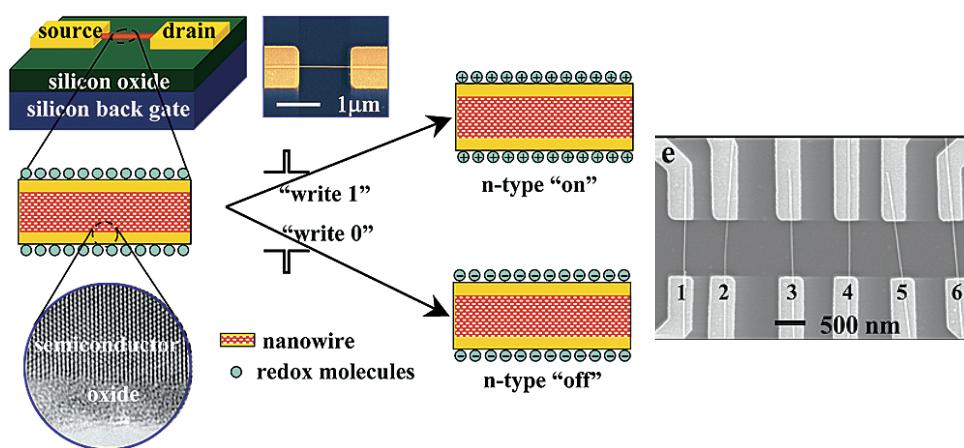


Figure I-7. Dispositif de Lieber et coll.⁴ : Mémoire moléculaire capacitive

Sur la figure I-8a, en vert, nous pouvons observer la conductance du nanofil lorsque les molécules ne sont pas présentes, il n'y a pas d'effet d'hystérésis. En rouge, nous pouvons observer un effet d'hystérésis important sur la conductance du nanofil après modification de sa surface par les phtalocyanines de cobalt. En effet, si l'on part de la forme neutre de la molécule, le nanofil présentera une conductance quasiment nulle entre -10 et 0 V. Après balayage par des potentiels positifs élevés, la molécule sera chargée et le nanofil possèdera une conductance non nulle. Si l'on balaye à nouveau avec des potentiels fortement négatifs, la molécule reviendra dans son état initial. L'effet d'hystérésis observé définit les deux états stables 0 (off : faible conductance) et 1 (on : conductance élevée) du dispositif. Nous pouvons observer sur la figure I-8b que le dispositif fonctionne de façon reproductible sur plusieurs cycles. Dans cette étude, les auteurs ne proposent pas d'interprétation de cette différence de conductivité basée sur l'état redox des molécules mais précisent simplement qu'en l'absence de molécules ou en présence de molécules non redox, le système ne présente pas les caractéristiques attendues.

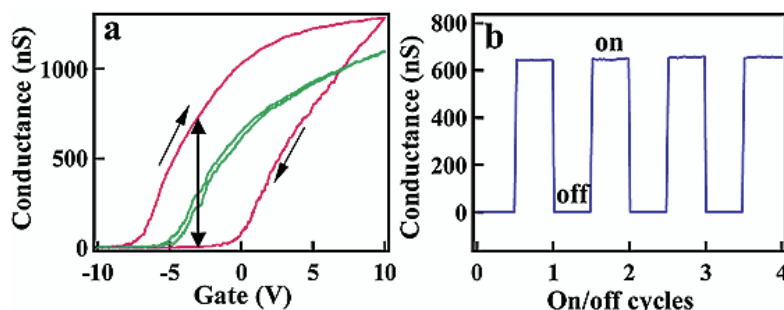


Figure I-8. Caractéristiques électriques du dispositif de Lieber et coll.

Le deuxième exemple de mémoire moléculaire à grille flottante que nous décrivons a été présenté par Zhou et coll. en 2004^{8c}. Dans ces dispositifs, des porphyrines de cobalt sont

ancrées sur un nanofil d'oxyde d'indium reliant deux plots sources et drain comme dans le système précédent. Le dispositif est schématisé sur la figure I-9.

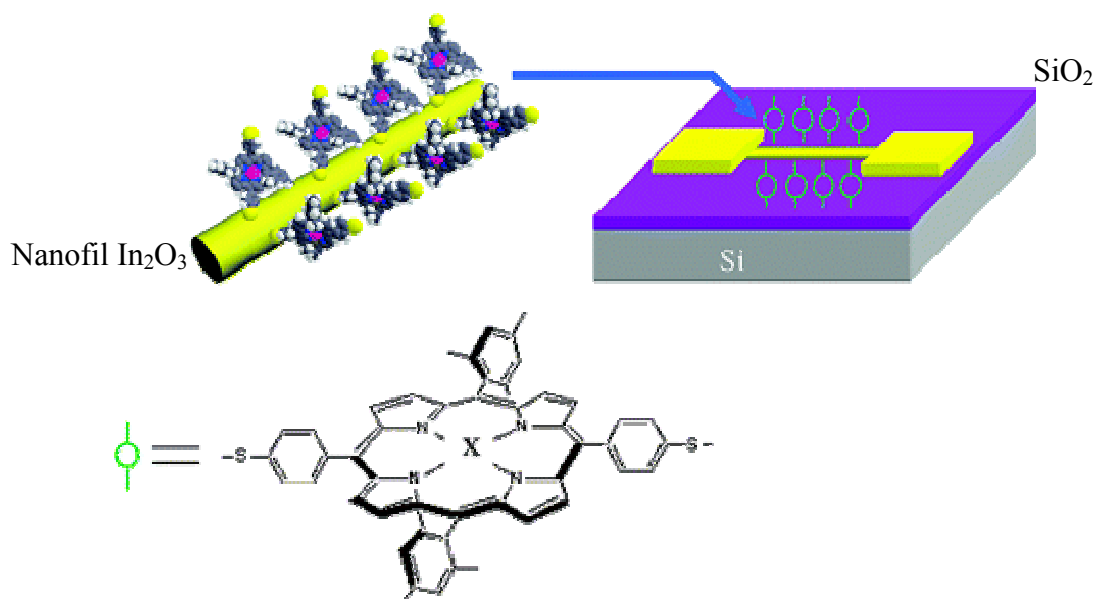


Figure I-9. Dispositif de Zhou et coll.^{8c} à base de porphyrines de cobalt.

Les caractéristiques courant-tension de ce dispositif sont présentées sur la figure I-10a. Le dispositif présente un cycle d'hystérésis. Sur la figure I-10b, nous pouvons observer que le même dispositif à base de porphyrines non métallées ne présente pas d'effet d'hystérésis ce qui amène à penser que la réaction redox qui donnerait lieu à ces propriétés de conduction est centrée sur le cobalt au sein de la porphyrine et non sur le ligand organique. Ainsi, selon les auteurs, lorsque le cobalt dans la porphyrine est au degré d'oxydation II, le nanofil se trouve dans un état de faible conductance tandis que si l'on a du Co(III) dans la porphyrine, alors le nanofil se trouve dans un état de conductance élevée. Les molécules servent dans ce cas à stocker les charges et influencer la conductivité du nanofil d'oxyde d'indium.

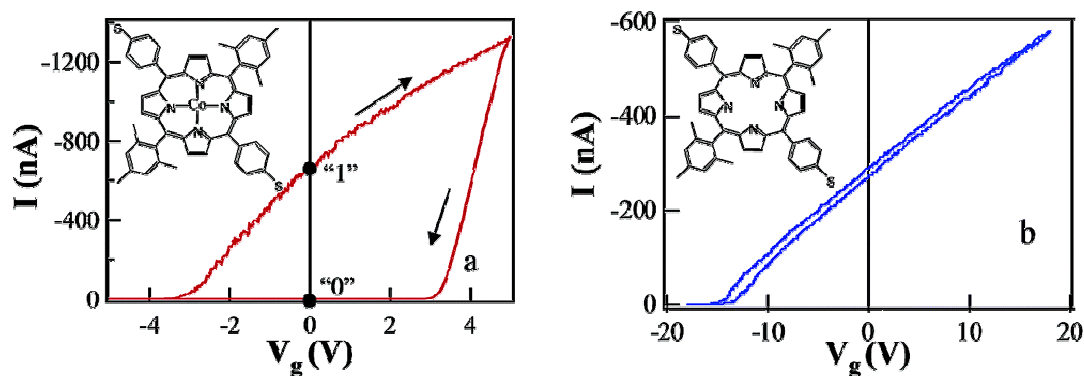


Figure I-10. Caractéristique $I(V)$ des dispositifs de Zhou et coll. à base de porphyrines^{8c}

Dans le dispositif présenté par Zhou et coll., l'effet d'hystérésis est bien mis en avant mais le fait que la conductivité du nanofil dépende du degré d'oxydation du cobalt dans la porphyrine reste à prouver. Les degrés d'oxydation du métal dépendants des tensions appliquées n'ont pas pu être clairement caractérisés.

Il faut souligner que les dispositifs expérimentaux à base de molécules que nous décrivons ici et que nous avons classé dans la catégorie des mémoires à grille flottante présentent des temps de rétention de l'information compris entre quelques secondes et quelques heures. Par ailleurs, la conservation de l'information est dépendante de l'alimentation électrique. Sans tension à leurs bornes ces dispositifs ne gardent pas l'information écrite. C'est pourquoi nous avons choisi de les classer parmi les mémoires volatiles. Cependant, les dispositifs à grille flottante classiques (qui ne sont pas à base de molécules) sont des mémoires non volatiles. Ils sont par exemple utilisés dans les mémoires des clés USB.

I.2. Molécules bistables

Il est également possible d'utiliser des molécules présentant non seulement des propriétés redox mais également capables d'exister sous la forme de différents isomères. Ces molécules sont dites bistables. Elles sont potentiellement intéressantes dans les mémoires moléculaires non volatiles mais également pour des applications plus diverses.

Une revue concernant les isomérisations de composés de coordination par transferts d'électrons a été publiée en 2001 par Pombeiro et coll.¹². Dans cet article, les auteurs décrivent le schéma général des isomérisations (impliquant des changements structuraux) par transfert d'électron qu'ils désignent par le terme de « schéma carré ». La figure I-11 présente une version simple de ce type de schéma où un complexe sous la forme 1 subit, après une oxydation, un changement structural important et s'isomérisise sous la forme 2. Après réduction, la forme 2 peut à son tour s'isomériser en forme 1. Le potentiel standard d'oxydoréduction de la molécule dans la forme 1 est appelé $E^0_{\text{Forme 1}}$ et le potentiel standard d'oxydoréduction de la molécule dans la forme 2 est appelé $E^0_{\text{Forme 2}}$.

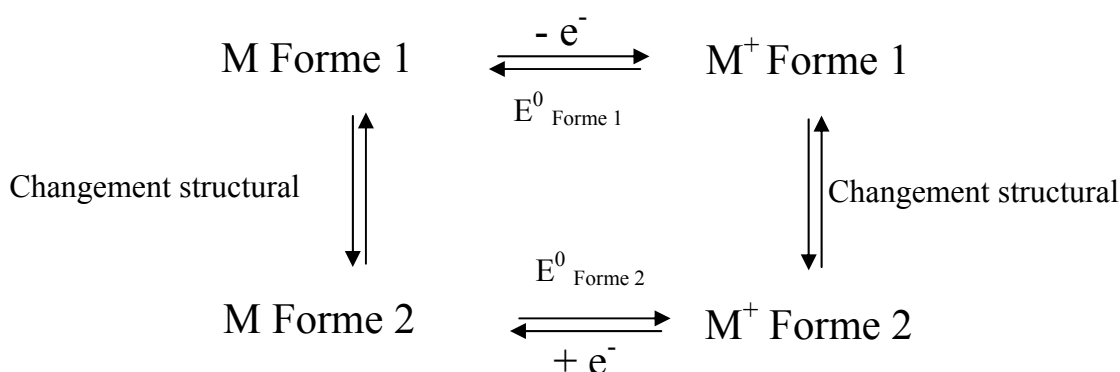


Figure I-11. Schéma carré, isomérisation induite par transfert d'électron.

Les complexes $[M \text{ Forme } 1]$ et $[M^+ \text{ Forme } 2]$ sont tous les deux stables et le système ainsi défini est redox-bistable. Il est important de souligner que $E^0_{\text{Forme } 1}$ est bien distinct de $E^0_{\text{Forme } 2}$. Si l'on se place à un potentiel compris entre $E^0_{\text{Forme } 1}$ et $E^0_{\text{Forme } 2}$ alors la molécule peut être soit $[M \text{ Forme } 1]$ soit $[M^+ \text{ Forme } 2]$ suivant l'histoire de l'échantillon. Si l'échantillon a été soumis à des potentiels réducteurs (inférieurs à $E^0_{\text{Forme } 1}$) alors la forme la plus stable sera $[M \text{ Forme } 1]$. En revanche si l'échantillon a été soumis à des potentiels oxydants (supérieurs à $E^0_{\text{Forme } 2}$) alors la forme la plus stable sera $[M^+ \text{ Forme } 2]$.

Le premier exemple de molécule redox-bistable que nous décrivons est une famille de complexes de ruthénium développés par Taube et coll.¹³. Ces complexes sont présentés sur la figure I-12.

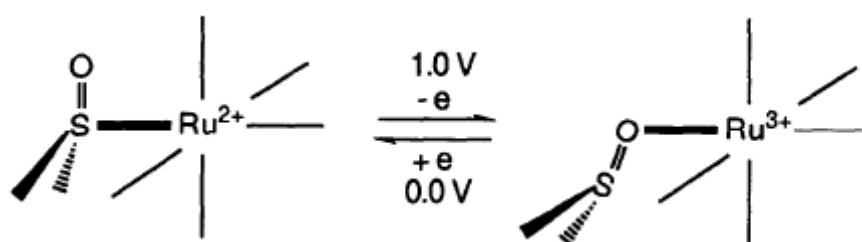


Figure I-12. Complexes $[Ru(NH_3)_5(\text{diméthylsulfoxyde})]^{2+/3+}$

Le complexe comportant quatre groupements amine (en plus du DMSO) possède deux formes stables $OSRu^{2+}$ et $SORu^{3+}$ où le sulfoxyde est lié respectivement via le soufre au Ru(II) ou via l'oxygène au Ru(III). Le voltamogramme cyclique de cette espèce est présenté sur la figure I-13.

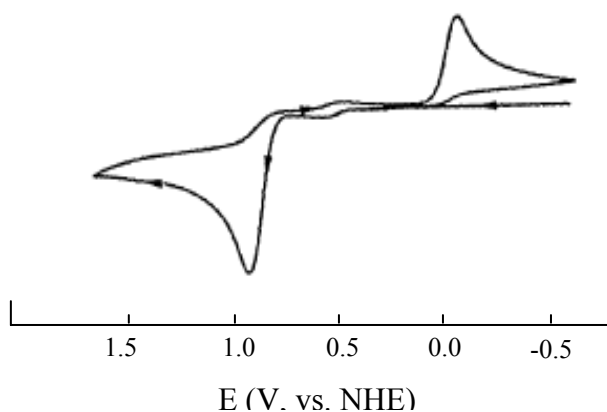


Figure I-13. Voltamétrie cyclique de $[Ru(NH_3)_5(diméthylsulfoxyde)]^{2+}$ dans l'acétone à 20°C à 10^{-3} M à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Électrolyte $(n-Bu)_4PF_6$ à 0,1 M.

Les vagues d'oxydations et de réduction observées sont irréversibles en raison du réarrangement moléculaire de l'espèce. En effet, la vague vers 1 V correspond à l'oxydation de $OSRu^{2+}$ en $OSRu^{3+}$. Cette espèce, instable, se réarrange immédiatement en $SORu^{3+}$. La vague de réduction à 0 V correspond à la réaction $SORu^{3+} \rightarrow SORu^{2+}$. La réduction est suivie d'un réarrangement rapide en $OSRu^{2+}$.

Le système ainsi défini présente un dédoublement des potentiels redox puisqu'en effet, il existe deux potentiels standards d'oxydoréduction pour le couple Ru^{2+}/Ru^{3+} suivant si le DMSO est lié au ruthénium par le soufre ou par l'oxygène. Ce système présente donc 2 états stables et le passage d'un état à l'autre est généré par un transfert d'électron.

Sano et coll.¹⁴ ont poursuivi l'étude de ce type d'isomérisation et ont synthétisé un complexe binucléaire de ruthénium pour lequel il existe deux formes possibles pour le complexe à valence mixte $Ru^{2+} \cdots Ru^{3+}$. La forme la plus stable dépend de l'histoire précédente de l'échantillon. Les auteurs proposent donc que ce complexe présente un vrai comportement d'hystérésis moléculaire. Le système est extrêmement intéressant du point de vue fondamental mais serait relativement complexe à mettre en œuvre pour des applications de type mémoire à cause des multiples réactions redox mises en jeu dans le complexe binucléaire.

Le second exemple de molécules redox bistables que nous citons concerne des cyclames de cuivre synthétisés à l'Université de Grenoble par Bucher et coll.¹⁵. Ces complexes peuvent adopter deux géométries stables qui diffèrent l'une de l'autre principalement par la position relative des substituants ferrocènes au-dessus ou en-dessous du plan moyen du cyclame. Un

mouvement réversible des substituants provoqué par un transfert d'électron sur le cuivre central a pu être observé. Les structures RX des complexes de cuivre(I) et de cuivre(II) sont présentées sur la figure I-14.

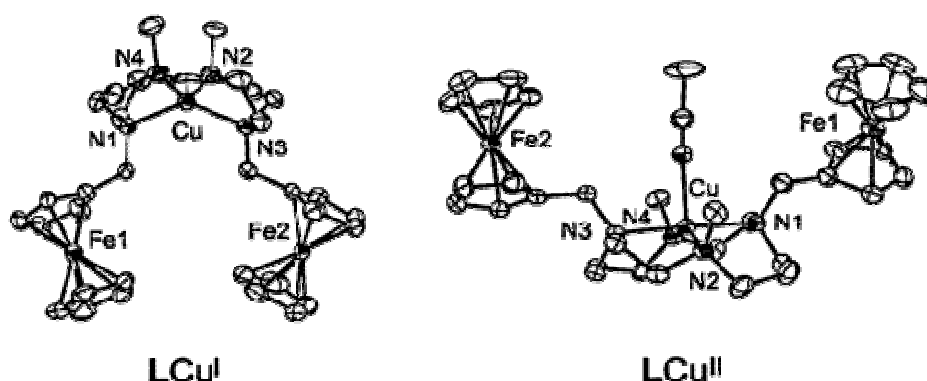


Figure I-14. Structures RX de 1,8-diferrocenylméthyl-4,11-diméthyl-1,4,8,11-tetraazacyclotétradecane (L) de cuivre(I) et de cuivre(II).

Le mouvement moléculaire induit par transfert d'électron a en premier lieu été caractérisé par des expériences de voltamétrie cyclique (figure I-15). Pour ces complexes (LCu^{I} et LCu^{II}), l'oxydation des groupements ferrocènes donne lieu à une vague réversible ($E_{1/2} = 0,2\text{V}$). En revanche, les caractéristiques de la réaction redox localisée sur le cuivre sont différentes. L'irréversibilité partielle des vagues ($E_{\text{pc}} = -0,58\text{ V}$ et $E_{\text{pa}} = -0,22\text{ V}$) indique que le transfert d'électron est suivi d'une réaction chimique, en l'occurrence, un réarrangement moléculaire.

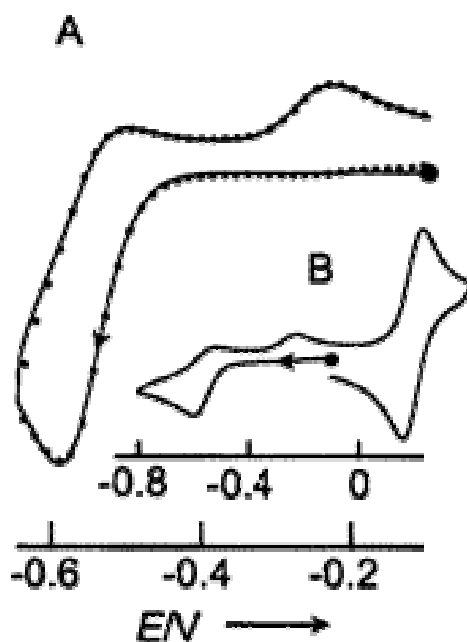


Figure I-15. Voltamétrie cyclique de LCu^{II} dans l'acétonitrile à 10^{-3} M , électrolyte $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ à 293K (A = sensibilité $2\text{ }\mu\text{A}$, B= sensibilité $10\text{ }\mu\text{A}$) vitesse de balayage 100 mV/s ; en points tillés, courbe simulée

Bucher et coll. ont vérifié que ce changement de géométrie avait également lieu en phase solide en caractérisant une poudre de LCu^{II} à l'aide d'une microélectrode à cavité. Ces auteurs ont donc montré que leur système à base de cyclames de cuivre pouvait changer de conformation sous l'influence d'un transfert d'électron, ceci de façon réversible et reproductible. Ils ont également prouvé que ce changement avait lieu aussi bien en solution qu'en phase solide.

Le troisième type de molécules redox bistable que nous avons choisi de décrire dans ce paragraphe est la famille des caténanes et des rotaxanes illustrés sur la figure I-16. Ces molécules ont été largement décrites par Heath, Stoddart et coll.¹⁶. Elles se composent de deux parties : l'une fixe présentant deux « stations » rouge et verte et l'autre mobile (anneau bleu). Les deux parties sont dites interconnectées.

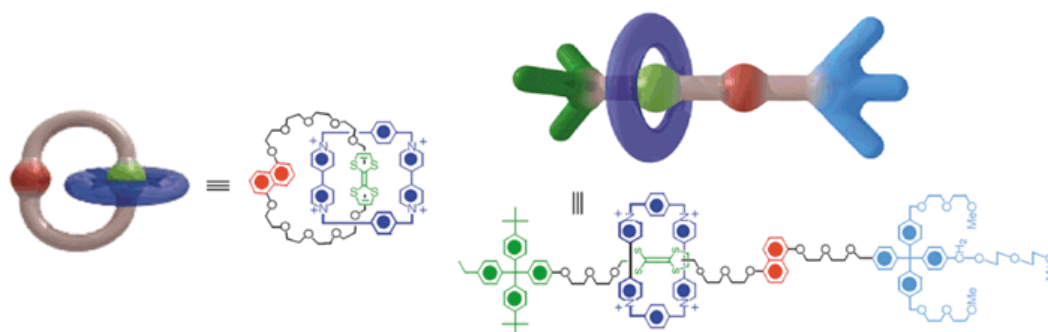


Figure I-16. Caténanes (à gauche) et rotaxanes (à droite) décrits par Heath, Stoddart et coll.

La « station » verte est une unité de tétrathiafulvalène (TTF) potentiellement oxydable. Une fois oxydée, elle possède une charge positive. La « station » rouge est une unité de dioxynaphtalène (DNP). L'anneau bleu est un cyclophane tétracationique, le cyclobis(paraquat-*p*-phénylène). Initialement, l'anneau chargé positivement est positionné autour de l'unité TTF. L'oxydation de l'unité TTF permet sa conversion en TTF^+ , ce qui conduit à la répulsion coulombienne du cyclophane tétracationique. L'anneau est alors transposé vers la seconde position autour de l'unité DNP. Enfin, la réduction de l'unité TTF^+ génère un état métastable du caténane ou du rotaxane qui revient rapidement dans l'état initial. Le mouvement mécanique obtenu est donc généré par activation redox ; il est illustré pour les rotaxanes sur la figure I-17.

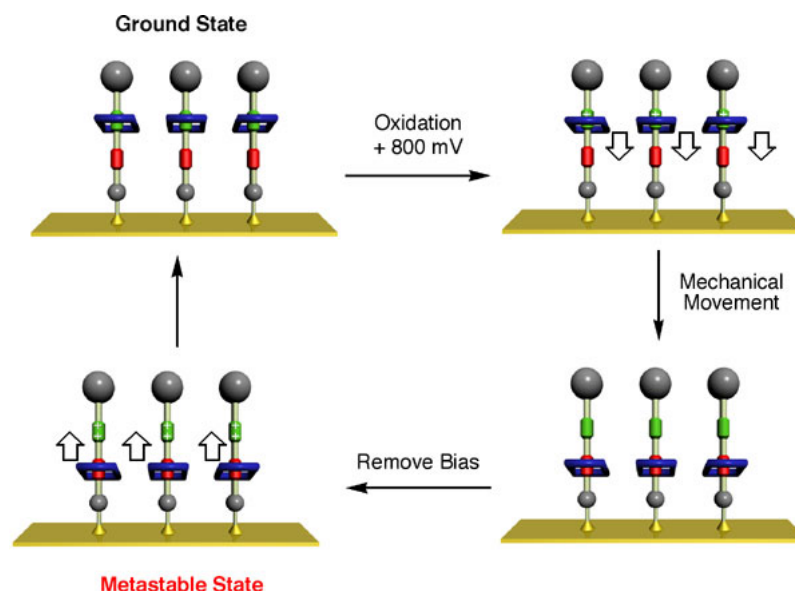


Figure I-17. Mouvement moléculaire des rotaxanes de Heath, Stoddart et coll.¹⁷

Les dispositifs à base de rotaxanes et de caténanes présentent une caractéristique courant-tension avec un effet d'hystérésis. La commutation conformationnelle peut être provoquée par un signal chimique, électrochimique ou photochimique.

En collaboration avec Hewlett Packard, cette équipe a conçu des dispositifs de mémoires moléculaires¹⁸. En particulier, ils ont intégré des rotaxanes dans des réseaux de type « crossbar », comme cela est schématisé sur la figure I-18. Une monocouche du rotaxane R est enserrée dans un réseau de nanofils de Pt/Ti. Une image STM et une image AFM de ce réseau sont présentées sur la figure I-19.

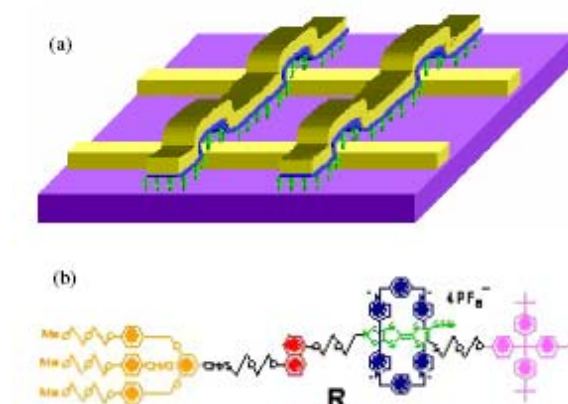


Figure I-18. Représentation schématique d'un réseau « crossbar » de rotaxanes R

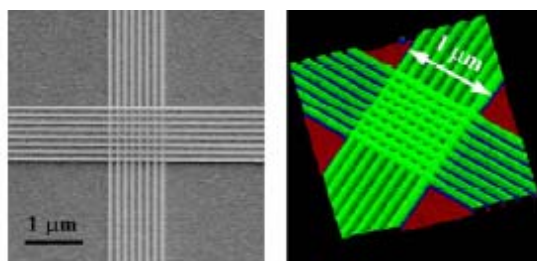


Figure I-19. Deux rangées perpendiculaires de 16 nanofils présentant 64 contacts. À chaque intersection, se trouvent des molécules : à gauche, image STM, à droite, image 3D AFM.

Chacune des intersections constitue un nanocircuit qui peut être adressé individuellement pour stocker une information. La figure I-20 montre un diagramme schématisé d'une configuration test programmée en appliquant un potentiel adapté à chaque intersection.

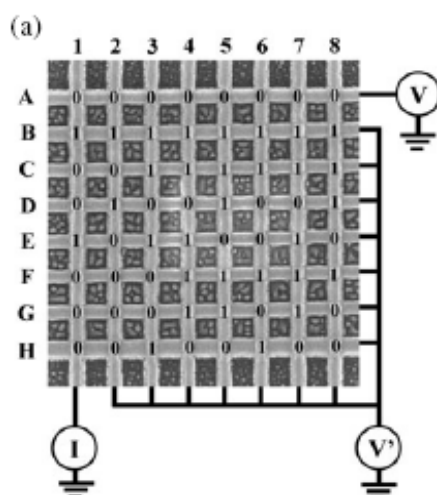


Figure I-20. Réseau « Crossbar » : Mémoire moléculaire à 64 bits de Hewlett Packard.

Le travail effectué par cette équipe a permis de mettre en avant une famille de molécules bistables dont les changements de conformation sont déclenchés par transferts d'électrons en solution. À partir de ces molécules les auteurs ont conçu des nanocircuits adressables individuellement et montré qu'ils pouvaient ainsi stocker une série de données. Toutefois, le fait que l'effet d'hystérésis dans les dispositifs soit réellement dû à la bistabilité conformationnelle n'a pas encore été totalement démontré. La communauté scientifique est à ce jour partagée quant à l'interprétation réelle de l'hystérésis observé et donc de l'effet mémoire. Par ailleurs, Heath, Stoddart et coll. annoncent que leurs caténanes et rotaxanes sont bistables. Si l'on considère la définition proposée au début de ce chapitre, ce n'est pas tout à fait le cas puisque la deuxième forme de la molécule avec l'anneau autour de l'unité DNP ne reste stable que si un potentiel oxydant est appliqué. Les auteurs la décrivent eux même comme une forme métastable qui revient spontanément à la forme initiale si la perturbation n'est plus appliquée.

Une famille voisine de molécules dites interconnectées est étudiée par Sauvage et coll.¹⁹. Un représentant de cette famille de molécules est le caténane de cuivre représenté sur la figure I-21. Dans ce cas également, il a été démontré qu'un transfert d'électron (ici sur le cuivre central) permet de déclencher un mouvement moléculaire important, à savoir le glissement d'un anneau autour d'un autre.

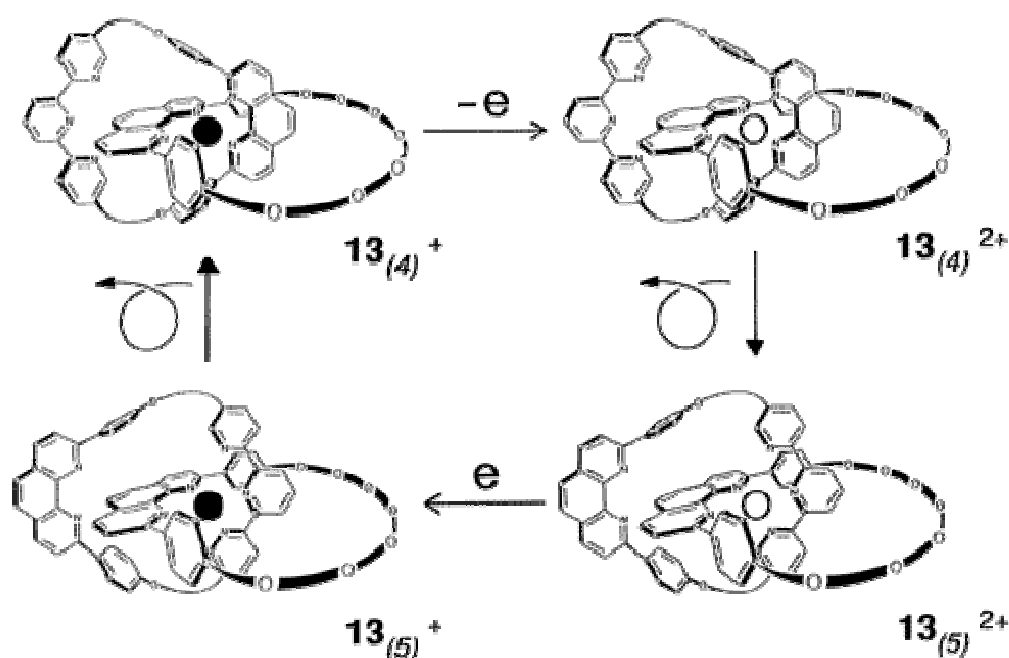


Figure I-21. Réarrangements moléculaires induits électrochimiquement pour le caténane de cuivre **13**^{2+/+}. Les indices (4) et (5) indiquent le nombre d'atomes d'azote coordonnés au métal.

Le complexe de départ **13₍₄₎⁺** est une espèce présentant un nombre de coordination 4, dont le haut potentiel redox indique clairement que la géométrie tétraédrique du système est bien adaptée au cuivre(I). Après oxydation du cuivre en Cu(II), l'espèce **13₍₄₎²⁺** est générée : elle présente une couleur verte marquée et une bande d'absorption intense à 670 nm ($\epsilon = 800$) dans l'acétonitrile. La conversion de cette espèce en **13₍₅₎²⁺**, avec un nombre de coordination égal à 5 peut être suivie par spectroscopie UV-visible, car l'espèce d'arrivée est peu colorée et présente une faible bande d'absorption à 640 nm ($\epsilon = 125$) dans l'acétonitrile. La conversion est quantitative. Il a été démontré que l'espèce **13₍₅₎²⁺** présente une géométrie de pyramide à base carrée.

Ainsi, les besoins de coordination du Cu(I) (préférence pour un nombre de coordination égal à 4) et du Cu(II) (préférence pour un nombre de coordination égal à 5) ont permis de modifier la

conformation du complexe simplement en changeant le degré d'oxydation du métal central. Ces mouvements moléculaires de grande ampleur pourraient avoir des applications comme machines moléculaires^{19,20}.

En conclusion, ces quelques exemples de la littérature nous montrent qu'il existe différentes façons de concevoir des dispositifs à base de molécules présentant un effet mémoire. Dans les mémoires moléculaires résistives, capacitives ou à grille flottante, il apparaît que l'information ne peut être conservée que si le dispositif est alimenté. Dans ce type de dispositifs, si la perturbation électrique est enlevée, le système reviendra spontanément dans son état le plus stable. Ils peuvent donc être classés parmi les mémoires volatiles.

Les dispositifs à base de molécules douées d'effet d'hystérésis offrent en revanche l'accès à des mémoires non volatiles, permettant de conserver l'information écrite même si aucune tension n'est appliquée et ceci du fait de la bistabilité des molécules. Dans ce cas, deux formes stables de la molécule existent et l'on passe de l'un à l'autre par application d'une perturbation.

Dans une optique d'application à des mémoires moléculaires non volatiles, nous nous proposons de concevoir un système bistable à partir des chiroporphyrines bridées synthétisées au laboratoire. Un bilan des résultats obtenus jusqu'en 2002 est présenté dans le paragraphe suivant.

I.3. État de l'art au laboratoire

Depuis le début des années 1990, les activités du laboratoire étaient concentrées sur la préparation et l'étude de porphyrines chirales comme catalyseurs d'époxydation asymétrique d'oléfines prochirales. La motivation pour l'étude de ces systèmes est d'une part l'obtention d'une bonne énantiosélectivité et d'autre part, la recherche de l'origine de l'induction asymétrique.

Des porphyrines chirales, dérivées d'esters et d'amides du biocartol (figure I-22) ont été préparées au laboratoire. Elles ont été appelées chiroporphyrines de « première génération ».

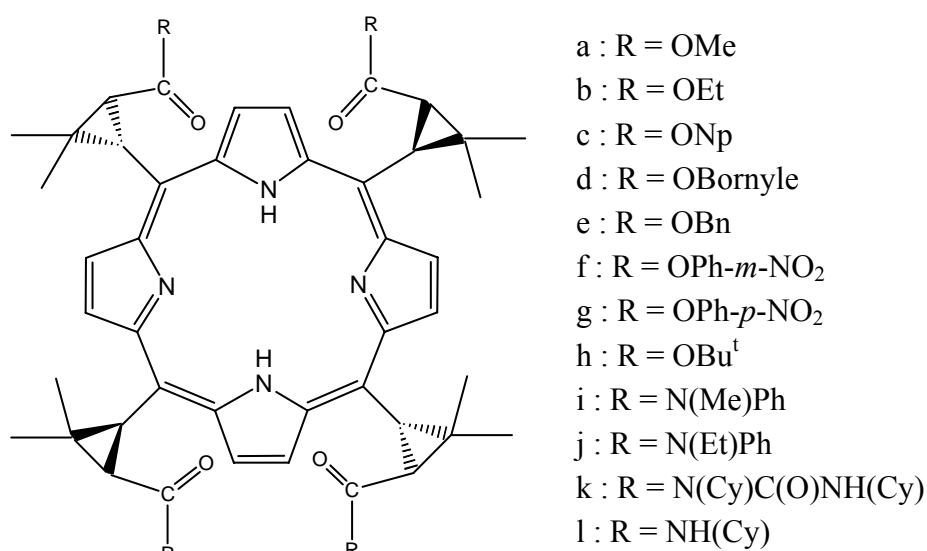


Figure I-22. Chiorporphyrines de première génération

L'activité catalytique des complexes de manganèse de ces porphyrines ainsi que leur énantiosélectivité en catalyse d'époxydation ont été évaluées par Céline Pérolier²¹. Toutes les porphyrines de première génération ont été exclusivement obtenues sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ où les substituants *mésos* se trouvent alternativement au dessus et en dessous du plan moyen de la porphyrine. Le macrocycle présente une forme froncée comme cela est visible sur la figure I-23 qui représente la structure cristallographique du complexe de nickel de la chiorporphyrine de première génération avec R = N(Cy)C(O)NH(Cy). Cette distorsion est adoptée afin de minimiser les interactions stériques entre la porphyrine et ses substituants à la périphérie du macrocycle²².

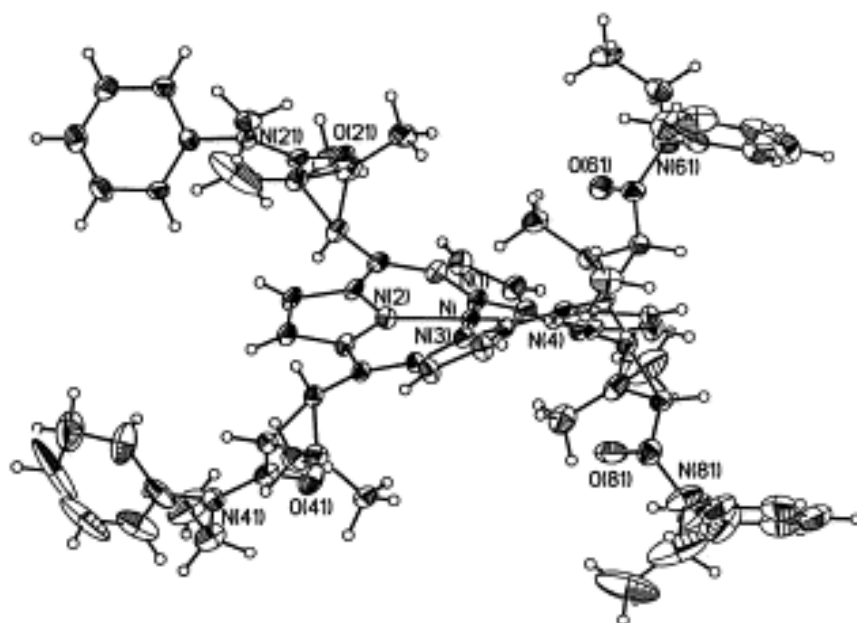


Figure I-23. Chiorporphyrine de nickel de première génération avec R = N(Cy)C(O)NH(Cy)²³

Pour l'une de ces porphyrines de première génération, il a été possible de provoquer un changement d'orientation des substituants *méso* par coordination de pyridines substituées sur l'atome de zinc central, aboutissant à l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ ²⁴. Il s'agit de la tétra-*m(p)*-nitrophénylchiroporphyrine de zinc qui est décrite au chapitre III, page 130.

Depuis 1998, a été développée une famille de chiroporphyrines bis-pontées pour lesquelles l'encombrement stérique au niveau du site catalytique et la distorsion du macrocycle sont décorrélés. Dans ces molécules, synthétisées par Stéphanie Gazeau, et présentées sur la figure I-24, les substituants *méso* adjacents sont liés par une bride de *n* groupements méthylènes. S. Gazeau a fait varier la valeur de *n* de 8 à 16 atomes de carbone et ces porphyrines ont été complexées avec divers métaux de transition (Ni, Zn, Cu, Mn, Fe, Co etc...)²⁵. L'activité catalytique et l'énantiosélectivité des complexes de manganèse ont ensuite été évaluées²⁶.

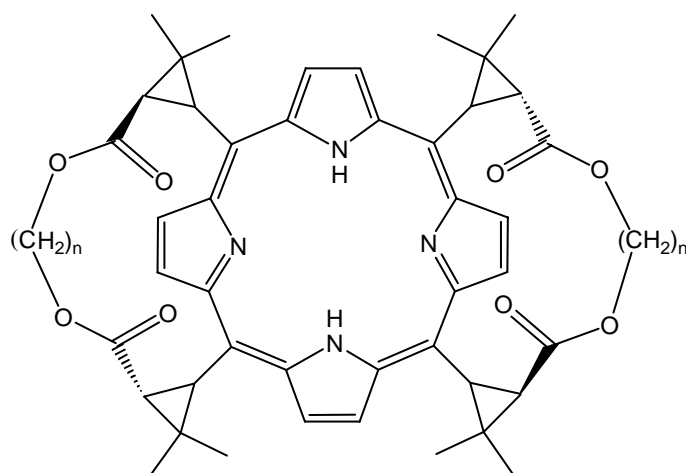


Figure I-24. Chiroporphyrines bridées

Stéphanie Gazeau a pu observer pour les chiroporphyrines bridées (bases libres) dont les longueurs de brides sont comprises entre 9 et 16 méthylènes, que la molécule est isolée sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ comme pour les chiroporphyrines de première génération. En revanche la base libre avec les chaînes les plus courtes (8 méthylènes) existe sous la forme l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$, pour lequel tous les substituants *méso* se trouvent du même côté du macrocycle.

Par ailleurs, S. Gazeau a montré que la chiroporphyrine bridée avec *n* = 8 (appelée H₂BCP-8) présente une flexibilité conformationnelle particulièrement remarquable²⁷. En effet, ce ligand complexé à du zinc garde la même conformation $\alpha\alpha\alpha\alpha$ tandis que complexé à du nickel, il s'isomérise en la forme $\alpha\beta\alpha\beta$.

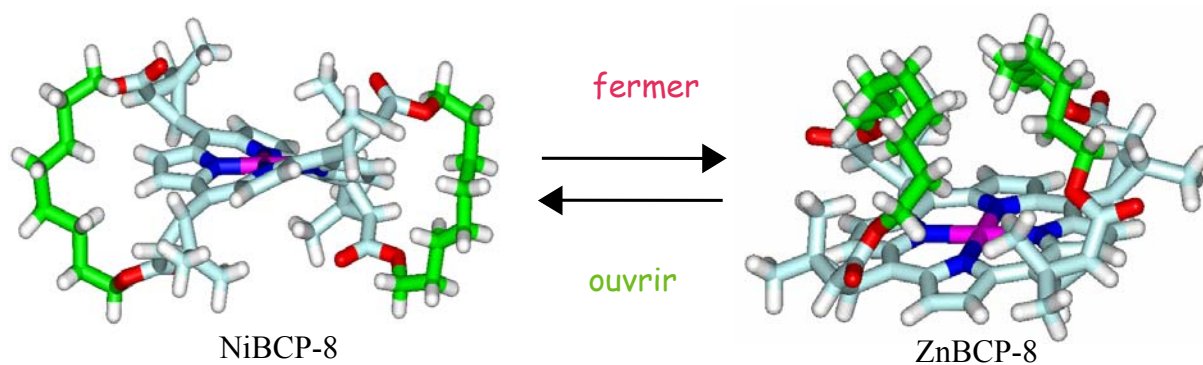


Figure I-25. Structures RX de NiBCP-8 et ZnBCP-8 : ouverture et fermeture de la chioroporphyrine bridée BCP-8

Partant de ces observations, nous avons donc envisagé de concevoir un système à base de chioroporphyrines bridées pour lesquelles ce changement majeur de conformation pourrait être déclenché par un signal simple (chimique, photochimique, électronique etc...). Nous aurions ainsi un système bistable potentiellement intéressant pour des applications dans le domaine des mémoires moléculaires. Nous présenterons dans le présent manuscrit les différents résultats obtenus pour la caractérisation de ces chioroporphyrines bridées. En particulier, au chapitre V, nous décrirons deux systèmes bistables à base de chioroporphyrines bridées de manganèse et de nickel.

RÉFÉRENCES

- ¹ Aviram A., Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29(2), 277-283.
- ² Carroll, R. L. ; Gorman, C. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4378-4400.
- ³ Kwok, K. S. ; Ellenbogen, J. C. *Mater. Today* **2002**, 28-36.
- ⁴ Duan, X ; Huang, Y ; Lieber, C. M. *Nano Lett.* **2002**, 2(5), 487-490.
- ⁵ a) Liu, Z ; Yasseri, A. A., Lindsey, J. S. ; Bocian, D. F. *Science* **2003**, 302(28), 1543-1545.
b) Li, Q. ; Mathur, G. ; Gowda, S. ; Surthi, S. ; Zhao, Q. ; Yu, L. ; Lindsey, J. S. ; Bocian, D. F. ; Misra, V. *Adv. Mat.* **2004**, 16(2), 133-137.
- ⁶ Luyken, R. J. ; Hofmann *Nanotech.* **2003**, 14, 273-276.
- ⁷ a) Bandyopadhyay, A. ; Pal, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82(8), 1215-1217. b) Majee, S. K. ; Bandyopadhyay, A. ; Pal, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 399, 284-288.
- ⁸ a) Li, C. ; Fan, W. ; Lei, B. ; Zhang, D. ; Han, S. ; Liu, X. ; Liu, Z. ; Asano, S. ; Meyyappan, M. ; Han, J. ; Zhou, C. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 1949-1951. b) Li, C. ; Fan, W. ; Straus, D. A. ; Lei, B. ; Asano, S. ; Zhang, D. ; Han, J. ; Meyyappan, M. ; Zhou, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7750-7751. c) Li, C. ; Ly, J. ; Lei, B. ; Fan, W. ; Zhang, D. ; Han, J. ; Meyyappan, M. ; Thompson, M. ; Zhou, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 9646-9649.
- ⁹ a) Tour, J. M. ; Cheng, L. ; Nackashi, D. P. ; Yao, Y. ; Flatt, A. K. ; St. Angelo, S. K. ; Mllouk, T. E. ; Franzon, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13279-13283. b) Chen, J. ; Reed, M. A. ; Rawlett, A. M. ; Tour, J. M. *Science* **1999**, 286, 1550-1552.
- ¹⁰ Seminario, J. M. ; Zacarias, A. G. ; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3015-3020.
- ¹¹ Ghosh, A. W. ; Zahid, F. ; Datta, S. ; Birge, R. R. *Chem. Phys.* **2002**, 281, 225-230.
- ¹² Pombeiro, A. J. L. ; Guedes da Silva, M. F. C ; Lemos, M. A. N. D. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 53-80.
- ¹³ Yeh, A ; Scott, N ; Taube, H. *Inorg Chem.* **1982**, 21, 2542-2545.
- ¹⁴ Sano, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1997**, 71, 93-110.
- ¹⁵ Bucher, C. ; Moutet, J.-C. ; Pécaut, J. ; Royal, G. ; Saint-Aman, E. ; Thomas, F. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3777-3779.
- ¹⁶ Luo, Y. ; Collier, P. C. ; Jeppesen, J. O. ; Nielsen, K. A. ; Delonno, E. ; Ho, G. ; Perkins, J. ; Tseng, H.-R. ; Yamamoto, T. ; Stoddart, J. F. ; Heath, J. R. *Chem. Phys. Chem* **2002**, 3, 519-525.
- ¹⁷ <http://stoddart.chem.ucla.edu/>

-
- ¹⁸ Chen, Y. ; Jung, G.-Y. ; Ohlberg, D. A. A. ; Li, X ; Stewart, D. R. ; Jeppesen, J. O. ; Nielsen, K. A. ; Stoddart, J. F. ; Williams, R. S. *Nanotech.* **2003**, *14*, 462-468.
- ¹⁹ Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611-619.
- ²⁰ Balzani, V. ; Credi, A. ; Raymo, F. ; Stoddart, J. F. ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391.
- ²¹ Perollier, C.; Pécaut, J.; Ramasseul, R.; Marchon, J.-C. *Inorg. Chem.* **1999**, *38(17)*, 3758-3759.
- ²² a) Veyrat M. ; Maury, O. ; Faverjon, F. ; Over, D. E. ; Ramasseul, R. ; Marchon, J.-C. ; Turowska-Tyrk, I. ; Scheidt, W. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 220-223. b) Pérollier, C. ; Mazzanti, M. ; Simonato, J.-P. ; Launay, F. ; Ramasseul, R. ; Marchon J.-C. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000(4)*, 583-589.
- ²³ Pécaut, J. ; Perollier, C. ; Ramasseul, R. ; Marchon, J.-C. *C. R. Ac. Sci. Série IIc* **2000**, *3(9)*, 743-746.
- ²⁴ Mazzanti, M ; Marchon, J.-C. ; Shang, ; Scheidt, W.R.; Shelnutt, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12400-12401.
- ²⁵ Gazeau, S. Thèse UJF Grenoble 1, **2001**
- ²⁶ Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Haddad, R. ; Shelnutt, J. A. ; Marchon, J.-C. *Eur J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002(11)*, 2956-2960.
- ²⁷ Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Marchon, J.C. *Chem. Commun.* **2001**, 1644-1645.

Chapitre II

**Caractérisation par spectroscopie de RMN ^1H
des chiroporphyrines bridées BCP-8 et BCP-9
et de leurs complexes de zinc et de nickel**

II.1. Synthèse et purification des chiroporphyrines bridées¹

Selon une méthode mise au point dans notre laboratoire par Stéphanie Gazeau, les chiroporphyrines bridées sont obtenues en deux étapes par l'intermédiaire d'un diester comportant deux extrémités dérivées du biocartol reliées par une bride constituée de n groupes méthylènes.

II.1.1. Synthèse du di-biocartol ester : DBE- n

Le di-biocartol ester ou DBE- n (B, figure II-2) est synthétisé à partir de l'acide *1R*-cis-hémicaronalaldéhydique ou acide (1*R*,3*S*)-(-)-2,2-diméthyl-3-formyl-cyclopropane-1-carboxylique ou biocartol (A, figures II-1 et II-2). Ce synthon chiral énantiomériquement pur nous a été fourni gracieusement par la société Bayer CropScience. Il existe sous deux formes : ouverte et fermée, la forme fermée étant la plus stable².

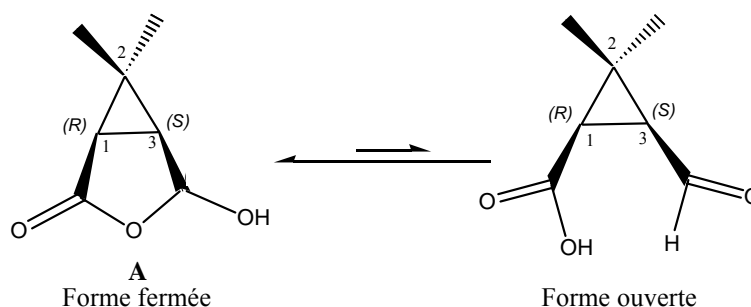


Figure II-1. Schéma du biocartol : Forme fermée, forme ouverte

Le carbone C¹ est en α d'une fonction acide carboxylique aisément fonctionnalisable en ester et le carbone C³ est en α d'une fonction aldéhyde nécessaire à la synthèse de porphyrines selon la méthode de Lindsey.

Le DBE- n , qui constituera la bride de la porphyrine, est composé de deux unités de biocartol qui sont liées entre elles par une chaîne aliphatique de longueur variable (n) et présentent chacune une fonction aldéhydique. Nous synthétisons le DBE- n lors d'une réaction en deux temps dans le même pot (sous courant d'argon) :

- 1) déprotonation du biocartol par NaH dans le THF à 0°C (30 min) qui entraîne une rupture de la liaison C(OH)-O (dans la forme fermée) et génère un ion carboxylate

- 2) estérification par une réaction de substitution nucléophile avec un dihalogénoalcane, dans un mélange 20/80 de THF/DMF à température ambiante (24h)

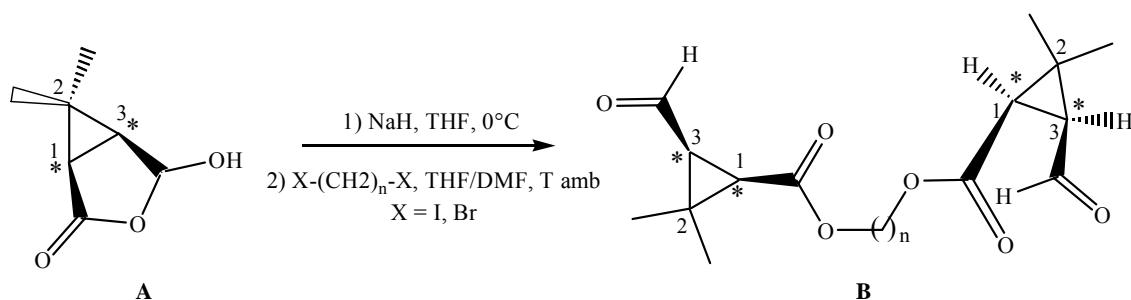


Figure II-2. Schéma de synthèse du DBE-n

Le produit est caractérisé par RMN ¹H. Le rendement est quantitatif. Quelle que soit la longueur de la chaîne aliphatique, nous observons le même type de spectre présenté sur la figure II-3.

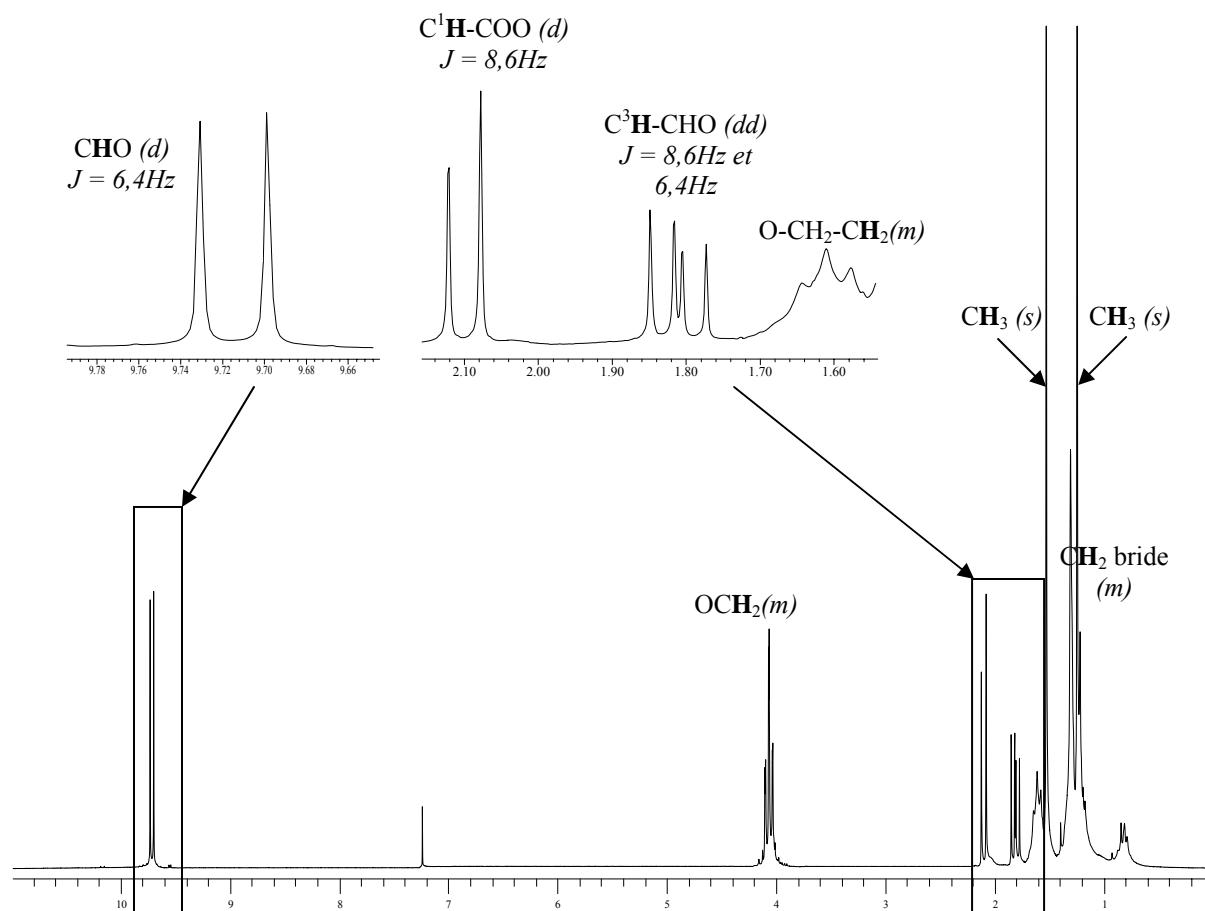


Figure II-3. Spectre RMN ¹H 200 MHz de DBE-8

Sur ce spectre, nous pouvons vérifier que la constante de couplage des protons cyclopropaniques entre eux est de 8,6 Hz ce qui correspond à une position en cis l'un de l'autre (configuration 1R, 3S). Nous n'observons donc pas dans ce spectre la présence de produit épimérisé.

II.1.2. Synthèse des chiroporphyrines bridées H₂BCP-n

Les chiroporphyrines bridées sont synthétisées selon la méthode de Lindsey par condensation du dialdéhyde DBE-n et du pyrrole dans un rapport stœchiométrique de 1 pour 2. Nous utilisons comme activateur de la réaction l'acide trifluoroacétique (TFA). Cette condensation est réalisée dans le dichlorométhane, dans des conditions de haute dilution pour favoriser la formation du macrocycle, sous courant d'argon, pendant 5 à 6 jours et conduit au porphyrinogène, un précurseur de porphyrine dont le macrocycle n'est pas aromatique. Cet intermédiaire fournit par oxydation à la DDQ la porphyrine finale (C, figure II-4).

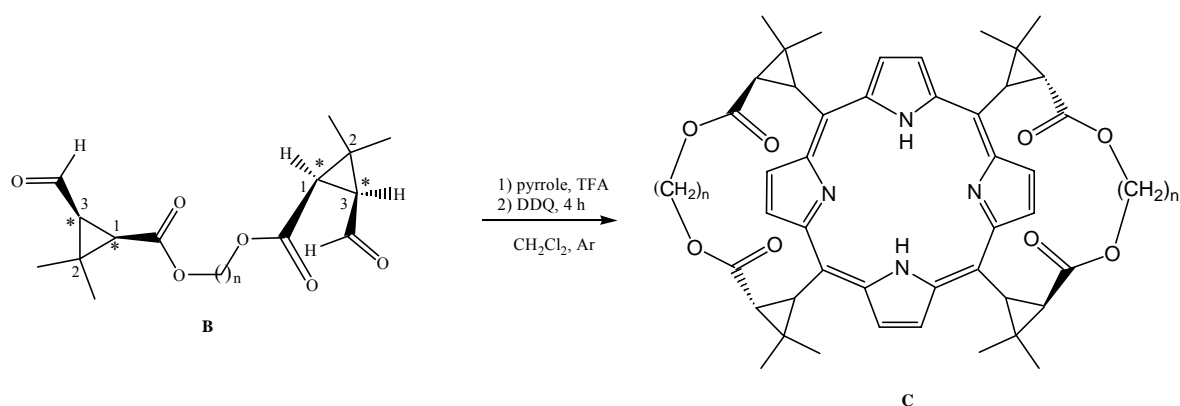


Figure II-4. Schéma de synthèse de H₂BCP-n

Le produit obtenu subit alors plusieurs purifications successives. D'abord nous éliminons la majorité des goudrons (oligomères et polymères pyrroliques) en purifiant le mélange sur une longue colonne d'alumine éluée par un mélange de polarité croissante dichlorométhane / éthanol. Ensuite le produit est chromatographié sur plaques préparatives de silice en éluant à deux ou trois reprises avec le même mélange de solvants (la polarité varie selon la longueur de la chaîne aliphatique). Le rendement de cette synthèse est compris entre 3 et 8 %.

Nous séparons alors dans tous les cas deux produits porphyriniques. Après une analyse approfondie par RMN ^1H sur un spectromètre de 500 MHz, nous avons pu déterminer la nature de chacun de ces produits :

- le plus polaire est la porphyrine attendue (produit majoritaire) qui présente au niveau des carbones asymétriques la même configuration que dans le biocartol
- le moins polaire est une porphyrine très similaire mais dont l'un des carbones asymétriques d'un substituant cyclopropanique est épimérisé.

Nous n'avons pas pu déterminer de façon certaine l'origine de l'épimérisation mais plusieurs hypothèses sont envisageables:

- 1) épimérisation de la porphyrine due à la présence de TFA dans le milieu
- 2) épimérisation du DBE-n due à l'acide trifluoroacétique avant la formation de la porphyrine
- 3) épimérisation du biocartol due à l'hydruure de sodium lors de la première étape de la synthèse du DBE-n

Les deux premières hypothèses sont très peu probables compte tenu de la faible concentration du milieu réactionnel en TFA. Nous avons retenu l'hypothèse 3) comme étant la plus plausible. Nous pensons qu'une très faible quantité de DBE-n épimérisé a pu être formée bien qu'elle ne soit pas décelable sur le spectre de RMN ^1H 200 MHz. L'analyse au spectromètre 500 MHz a révélé la présence d'au moins un autre produit semblable au DBE-n c'est-à-dire dont les protons ont des déplacements chimiques voisins des protons du DBE-n. Toutefois il n'a pas été possible d'intégrer ces pics ou de déterminer une constante de couplage tant le signal est faible.

La porphyrine épimérisée se formerait peut-être plus facilement que la porphyrine « normale » à cause d'une stéréochimie plus favorable de l'aldéhyde, ce qui expliquerait que l'on arrive tout de même à en isoler quelques milligrammes.

Afin de déterminer lequel des deux carbones asymétriques du biocartol a subi l'épimérisation (C^1 ou C^3), il convient de déterminer lequel des deux hydrogènes (H^1 ou H^3) est le plus labile. Nous n'avons pas pu trouver dans la littérature les valeurs des pK_a de ces protons. Nous

avons donc représenté ci-après (figure II-5) les configurations de la porphyrine normale et des deux porphyrines épimérisées possibles.

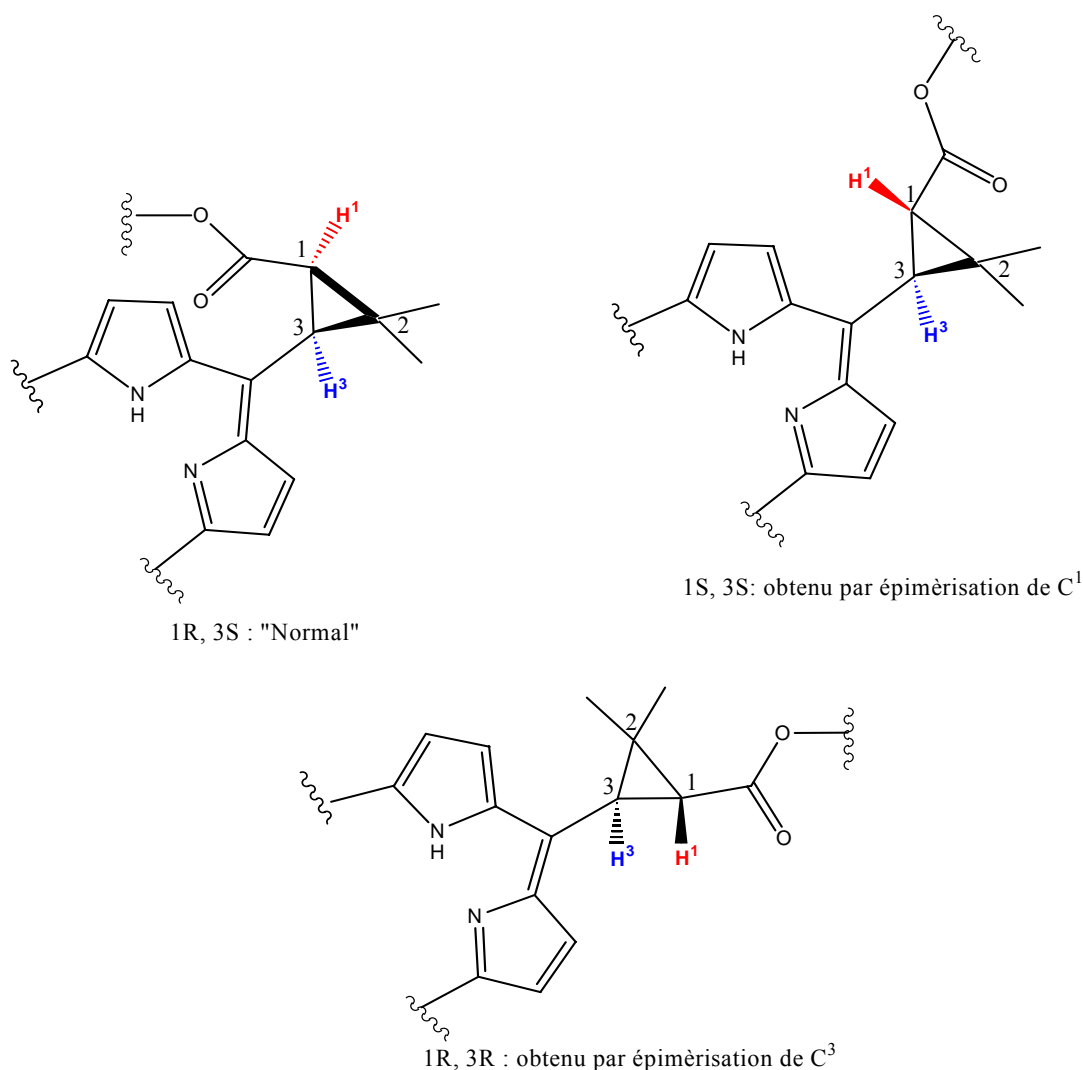


Figure II-5. Épimérisation des protons cyclopropaniques

L'évidence expérimentale décrite dans le paragraphe II.5.2 nous permet de trancher en faveur de l'épimérisation en C³. La porphyrine épimérisée présentera donc une configuration (1R, 3R) tandis que la « normale » sera (1R, 3S).

La porphyrine « normale » sera appelée H₂BCP-n ou MBCP-n lorsqu'elle est métallée (M = Zn, Ni, Cu, etc...) : « B » signifie bridée, « CP » rappelle le terme de chiroporphyrine et « n » indique le nombre d'unités méthylènes dans la chaîne latérale. Les porphyrines épimérisées seront appelées H₂BCP-n' et MBCP-n'.

Les spectres de ces porphyrines bases libres et de leurs complexes de zinc et de nickel sont présentés dans les paragraphes II.2 à II.5.

Pour la synthèse des chiroporphyrines bridées, nous avons choisi de faire varier la longueur de la chaîne aliphatique de 8 à 16 carbones. Pour cela il suffit de faire varier la nature du dihalogénoalcane de départ ($X-(CH_2)_n-X$, avec $X = I, Br$). Pour $n = 7$, il avait été observé précédemment au laboratoire que la porphyrine se forme très difficilement (rendement inférieur ou égal à 0,5 %). La chaîne à 8 CH_2 est par conséquent la plus courte que l'on puisse obtenir. Nous avons également observé par RMN des protons des singularités très intéressantes pour $n = 8$ par rapport aux autres porphyrines pour $n = 9$ à 16. Les porphyrines ayant des brides de 10 à 16 carbones présentent des spectres de RMN très semblables à ceux obtenus pour $n = 9$. En conséquence, nous avons choisi de présenter en détail dans les paragraphes suivants les porphyrines BCP-8 et BCP-9. Dans un premier temps la caractérisation par spectroscopie de RMN 1H des bases libres sera présentée puis dans un second temps, celle des complexes de nickel et de zinc.

II.2. Les bases libres H_2BCP-8 et H_2BCP-9

Compte tenu de la chiralité des groupements *méso*, les orientations accessibles aux carbonyles des fonctions esters sont restreintes. En conséquence, le nombre de positions possibles pour les brides s'en trouve lui aussi limité. C'est pourquoi un nombre fini d'atropoisomères peut exister pour un composé H_2BCP-n : $\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\alpha\beta$, $\alpha\alpha\beta\beta$ et $\alpha\beta\alpha\beta$. Les descripteurs α ou β indiquent que l'atome de carbone du substituant qui est le plus proche de la porphyrine (carbone C^3) est situé respectivement au-dessus ou en dessous du plan moyen du macrocycle.

Les multiplicités des protons des porphyrines sont directement liées à leurs symétries. Dans notre cas, celle-ci est gouvernée par la position relative des brides par rapport au macrocycle. L'emplacement des brides est fonction de l'orientation des groupements *méso* par rapport au plan moyen de la porphyrine. A cause de la présence de ces brides, il n'existe que trois symétries possibles C_1 , C_2 et D_2 .

Nous nous sommes intéressés en particulier à la multiplicité des protons β -pyrroliques car ces protons résonnent dans une zone généralement dépourvue d'autres signaux. Ils présentent par ailleurs pour les différents atropoisomères possibles des multiplicités caractéristiques

récapitulées dans la figure II-6. Sur cette figure, nous avons représenté schématiquement les chiroporphyrines bridées :

- 4) en omettant les doubles liaisons du macrocycle
- 5) en représentant chaque groupement *méso* chiral par une main gauche dont le pouce pourrait être assimilé à la fonction ester
- 6) en reliant les groupements *méso* adjacents deux à deux par une ligne courbe représentant la chaîne aliphatique.

$\alpha\alpha\alpha\alpha$ Symétrie C_2	$\alpha\alpha\alpha\beta$ Symétrie C_1	$\alpha\alpha\beta\beta$ Symétrie C_2	$\alpha\beta\alpha\beta$ Symétrie D_2
2 systèmes AB (4 doublets) d_1, d_2, d_3, d_4	4 systèmes AB (8 doublets)	1 système AB (2 doublets) et 2 singulets	2 singulets s_1 et s_2

Figure II-6. Symétrie et multiplicité des résonances en RMN 1H des protons β -pyrroliques des chiroporphyrines bridées

Avec :

d_i = les 4 doublets des 2 systèmes AB caractéristiques de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

s_i = les 2 singulets caractéristiques de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

Les indices vont dans l'ordre croissant des déplacements chimiques donc de droite à gauche sur le spectre RMN.

Ainsi, en observant la multiplicité des protons des porphyrines (et en particulier celle des protons β -pyrroliques), on pourra distinguer les différents atropoisomères des chiroporphyrines bridées).

II.2.1. La base libre H₂BCP-8

Le spectre RMN ¹H de H₂BCP-8 dans le chloroforme deutéré est présenté sur la figure II-7.

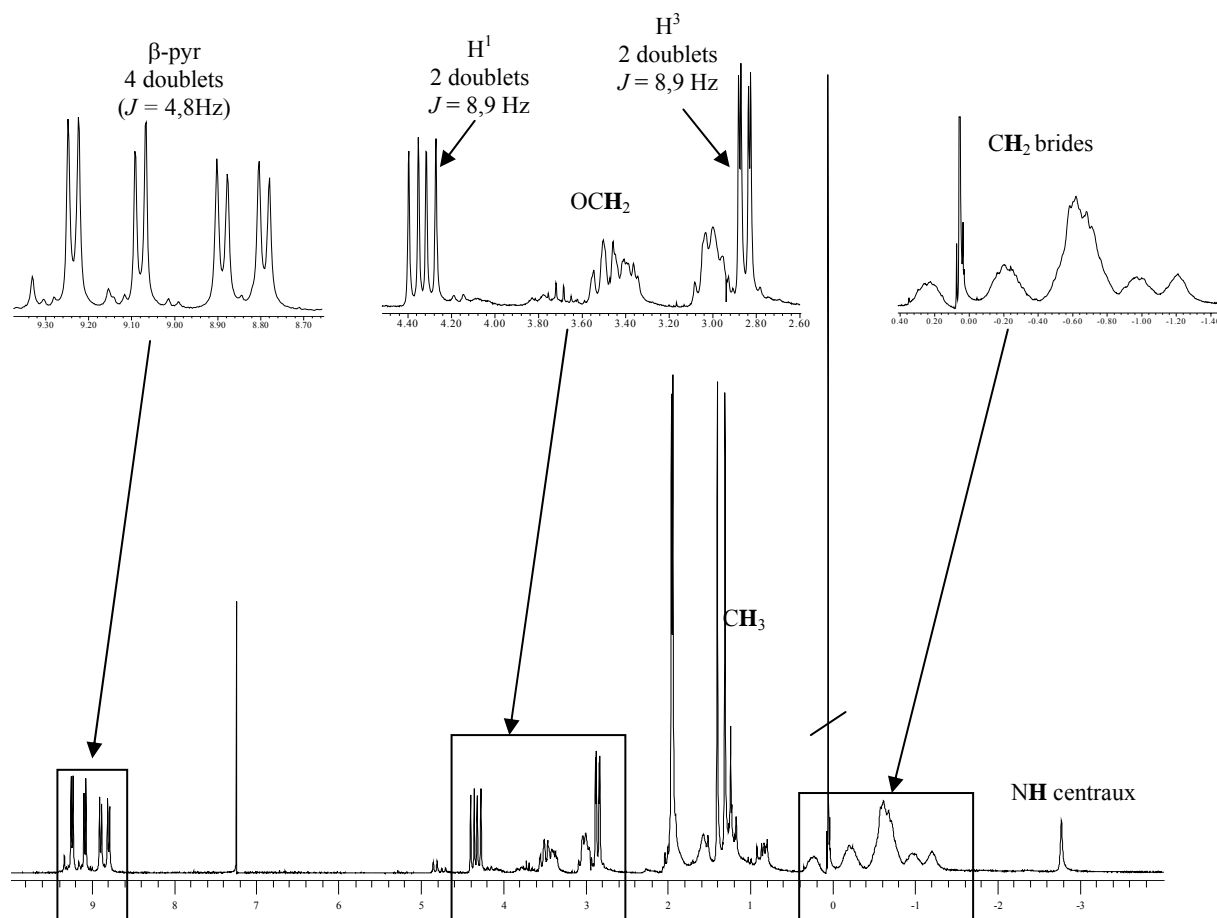


Figure II-7. Spectre RMN ¹H 200 MHz de H₂BCP-8 dans CDCl₃

Dans le chloroforme, les protons β-pyrroliques (β-pyr) de H₂BCP-8 résonnent sous la forme de deux systèmes AB (quatre doublets) vers 9 ppm, ils sont équivalents deux à deux. Les protons cyclopropaniques H¹ et H³ résonnent sous la forme de deux systèmes AB respectivement vers 4 et 3 ppm, ils sont donc équivalents deux à deux (deux voisins étant non équivalents donc couplés entre eux). Les protons gem-diméthyle résonnent sous forme de deux singulets vers 1,5 ppm. Les protons méthyléniques de la bride résonnent sous la forme de raies larges entre -2 et 0 ppm. Ces derniers, particulièrement déplacés à champ fort, sont donc influencés par le courant de cycle de la porphyrine. Les protons NH centraux résonnent également à champ fort vers -3 ppm. Dans ce solvant, la porphyrine semble donc majoritairement adopter une symétrie C₂. Compte tenu de la multiplicité des protons, en particulier des β-pyrroliques, il s'agit de l'atropoisomère αααα. Des signaux beaucoup

moins intenses indiquent la présence de porphyrines possédant une symétrie différente, probablement les autres atropoisomères accessibles.

Nous avons remarqué qu'en changeant le solvant d'analyse, nous observons des spectres différents de celui obtenu dans le chloroforme, c'est pourquoi nous avons souhaité étudier H₂BCP-8 dans différents solvants deutérés. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

II.2.1.1. RMN dans différents solvants

Sur la figure II-8 nous pouvons observer les spectres de H₂BCP-8 dans cinq solvants deutérés différents : le chloroforme (CDCl₃), le dichlorométhane (CD₂Cl₂), le benzène (C₆D₆), le toluène (C₆D₅CD₃), le nitrobenzène (C₆D₅NO₂). L'accent est mis sur la zone de 8,6 à 10 ppm où résonnent les protons β -pyrroliques. Sur cette figure, les attributions sont proposées de la façon suivante : les symboles "*" identifient les doublets des protons β -pyrroliques de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et les "+" signalent les singulets des protons β -pyrroliques de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. Les autres atropoisomères ($\alpha\alpha\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\beta\beta$) ne sont pas identifiés.

Nous pouvons observer dans tous les solvants étudiés la présence de plusieurs atropoisomères. Les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ sont les plus faciles à identifier grâce à la multiplicité des signaux de leurs protons β -pyrroliques, respectivement quatre doublets et deux singulets. Les proportions entre les différents atropoisomères varient d'un solvant à l'autre. Nous sommes donc en présence d'un équilibre qui dépend du solvant. L'étude de cet équilibre sera détaillée au chapitre III.

Si l'on s'intéresse en particulier au spectre dans le chloroforme deutéré, nous observons que dans ce solvant, l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ est majoritaire (~ 85%) et l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ n'est présent qu'à 5 %.

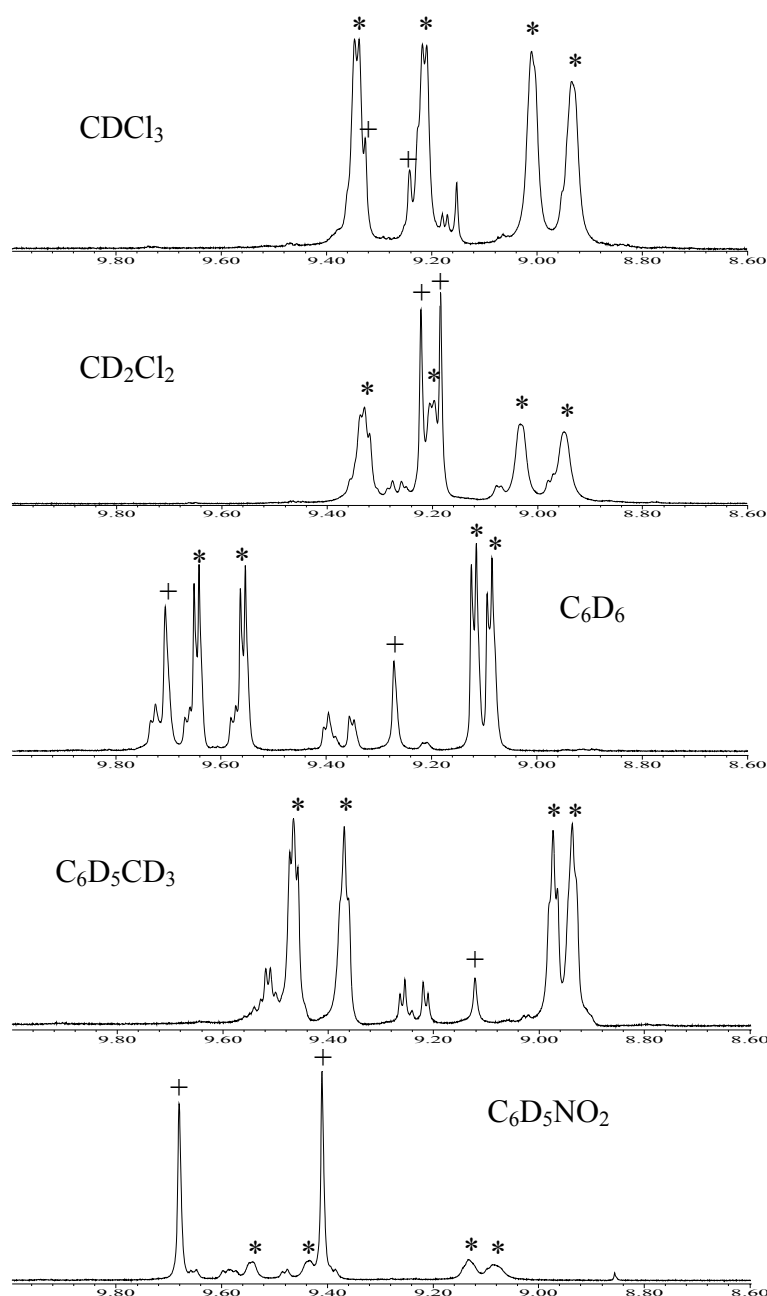


Figure II-8. Spectres RMN ^1H 500 MHz de $\text{H}_2\text{BCP-8}$ dans 5 solvants deutérés (8,6 à 10 ppm)

“*” : doublets des protons β -pyrroliques de l’atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$

“+” : singlets des protons β -pyrroliques de l’atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$

Nous avons également souhaité étudier $\text{H}_2\text{BCP-8}$ par RMN à température variable.

II.2.1.2. RMN à température variable

La figure II-9 montre les spectres de RMN ^1H de $\text{H}_2\text{BCP-8}$ dans le chloroforme à différentes températures comprises entre -60°C et la température ambiante (25°C).

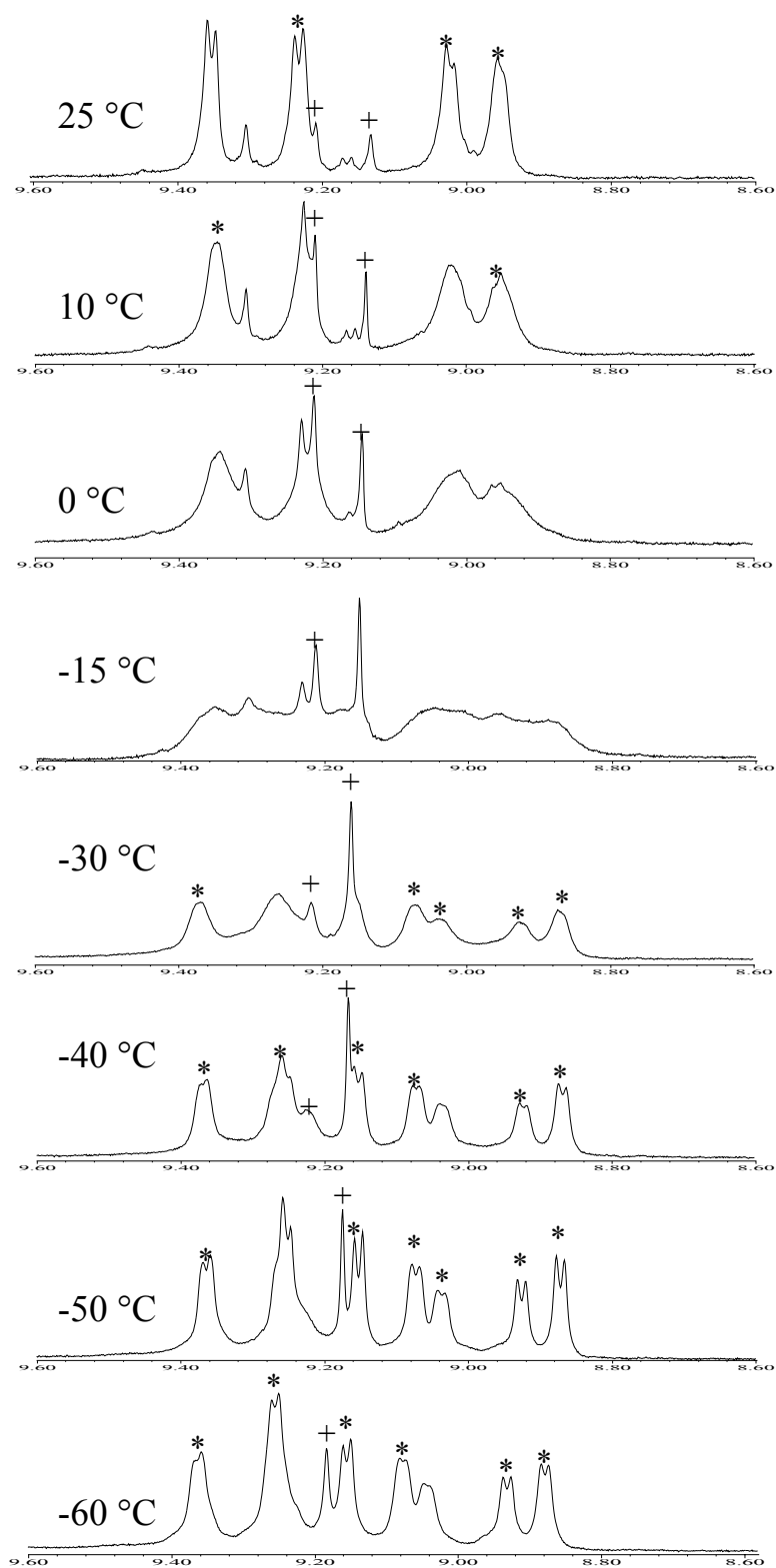


Figure II-9. Spectres RMN ^1H 500 MHz $\text{H}_2\text{BCP-8}$ dans CDCl_3 (8,6-9,6 ppm)

Influence de la température

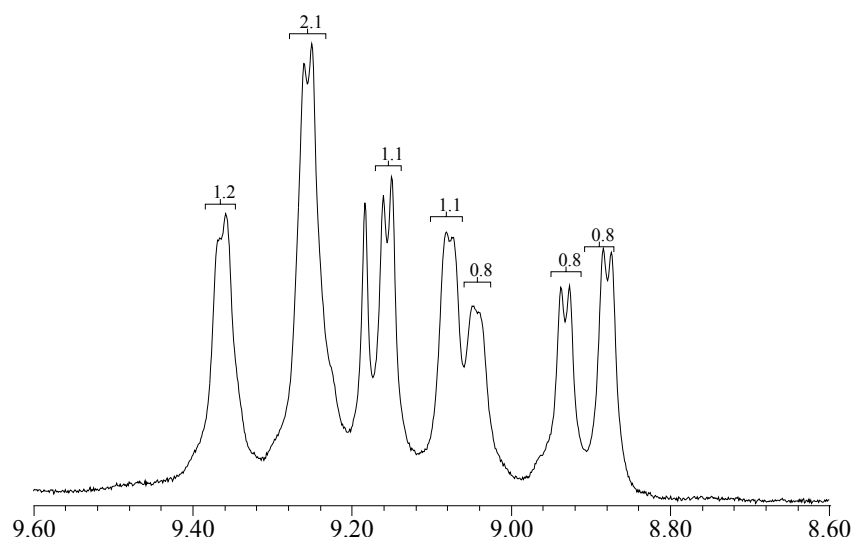
“*”: doublets des protons β -pyrroliques de l’atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$

“+”: singlets des protons β -pyrroliques de l’atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$

Dans le chloroforme, en abaissant la température nous observons un élargissement important des signaux des protons β -pyrroliques correspondants à l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (marqués par “*”) jusqu'à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis nous notons l'apparition de nouveaux signaux. Ces nouveaux pics, deviennent plus fins lorsque l'on continue à abaisser la température.

En ce qui concerne les signaux attribués à l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ (marqués par “+”), nous observons que l'un des deux singulets reste fin quelque soit la température tandis que l'autre s'élargit jusqu'à se confondre à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec l'un des signaux de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$. Nous ne remarquons donc pas de phénomène de dédoublement pour les singulets des protons β -pyrroliques de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ dans ce solvant et dans cette gamme de température.

La figure II-10 montre l'intégration relative de chaque nouveau doublet (à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$).



*Figure II-10. Spectres RMN ^1H 500 MHz de $\text{H}_2\text{BCP-8}$ dans CDCl_3 à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (8,6-9,6 ppm)
Au dessus des pics sont signalées les valeurs relatives des intégrations des protons*

A $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, nous discernons donc 7 doublets dont 6 ont une intégrale qui vaut sensiblement 1 et le dernier dont l'intégrale est à peu près égale à 2. Ce dernier signal correspond sans doute à deux doublets accidentellement superposés.

Il semble que chaque doublet attribué à l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ ait « généré » à basse température deux nouveaux doublets avec la même constante de couplage de 4,8 Hz (correspondant au couplage entre deux protons β -pyrroliques voisins).

Ainsi l'étude par RMN à température variable révèle un phénomène d'équilibre sensible à la température :

- 7) à basse température, cet équilibre est lent à l'échelle de temps de la RMN
- 8) vers $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'équilibre a une vitesse comparable à l'échelle de temps de la RMN c'est pourquoi les signaux coalescent
- 9) au dessus de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'équilibre est rapide à l'échelle de temps de la RMN et nous observons un signal moyen

Dans le cas des porphyrines bases libres, ce phénomène est classique et peut être expliqué par la tautomérie des NH centraux de la porphyrine. En effet, il existe plusieurs positions possibles pour les atomes d'hydrogène portés par les azotes de la porphyrine. La littérature³ montre que les deux positions privilégiées sont celles indiquées en rouge sur le schéma II-11.

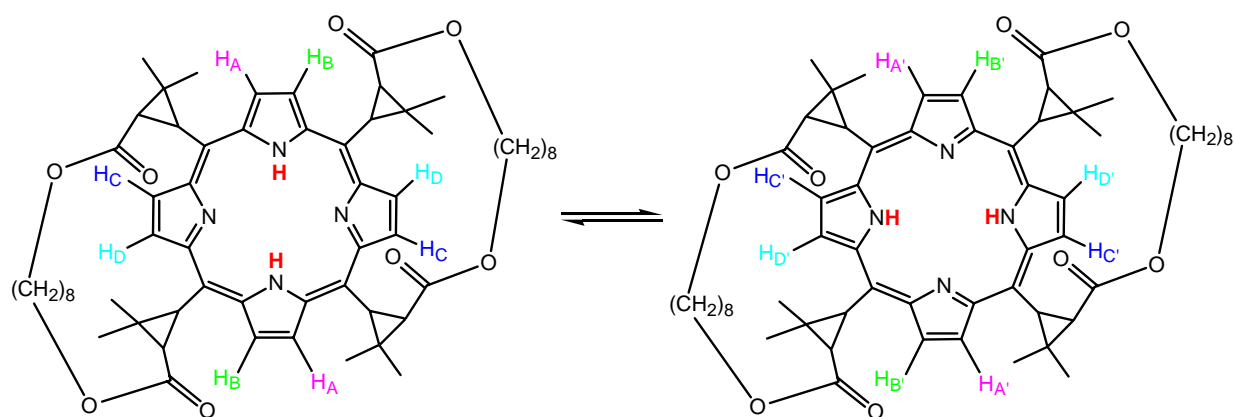


Figure II-11. Schéma de la tautomérie NH des chiroporphyrines bridées de symétrie C_2 (avec l'axe C_2 qui est perpendiculaire au plan de la feuille et qui passe par le centre de la porphyrine)

Quelle que soit la position des hydrogènes centraux, la symétrie globale de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ reste de type C_2 . La multiplicité des protons β -pyrroliques n'est donc pas affectée. Toutefois, H_A et $H_{A'}$ ne sont pas équivalents, il en est de même pour H_B et $H_{B'}$ etc... Ainsi, lorsque l'équilibre entre les tautomères est assez lent à l'échelle de la RMN pour que l'on voit les deux formes distinctes (en dessous de la température de coalescence de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) nous distinguons chaque type de proton, donc 8 signaux (dont 2 sont superposés).

Nous avons pu calculer l'énergie d'activation ΔG^\ddagger de la tautomérie NH grâce à l'équation d'Eyring⁴ : $\Delta G^\ddagger = 2,3RT [10.32 + \log (\frac{T}{k_c})]$

Avec R la constante des gaz parfait qui vaut 1,99 cal.mol⁻¹.K⁻¹ ou 8,314 J. mol⁻¹.K⁻¹

T la température en K

k_c la constante de vitesse.

k_c peut être calculée à l'aide des données RMN en mesurant $\Delta\nu$ la différence en Hz entre les signaux lorsque l'échange est lent à l'échelle de temps de la RMN.

Pour H₂BCP-8 dans le chloroforme à -15 °C (température de coalescence), ΔG^\ddagger (258K) = 26 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est de l'ordre de grandeur des valeurs tabulées^{3,5} qui sont comprises entre 15 et 70 kJ.mol⁻¹. Elle est plus faible que celle des porphyrines de type H₂TPP par exemple (de l'ordre de 47 kJ.mol⁻¹ à la température de coalescence de -18 °C). Cette différence est vraisemblablement liée à la présence des substituants *méso* (ester + cyclopropyle) riches en électrons avec un effet donneur qui influe sur le cœur porphyrinique bien différemment des groupements phényles.

Des phénomènes similaires ont été observés dans le dichlorométhane deutéré. Dans le toluène en revanche ces phénomènes de dédoublement ne sont pas observés. La température de coalescence est sans doute très basse dans ce solvant.

II.2.2. La base libre H₂BCP-9

Nous avons étudié la porphyrine base libre avec des brides à 9 carbones en RMN ¹H dans CDCl₃. Le spectre est présenté en figure II-12.

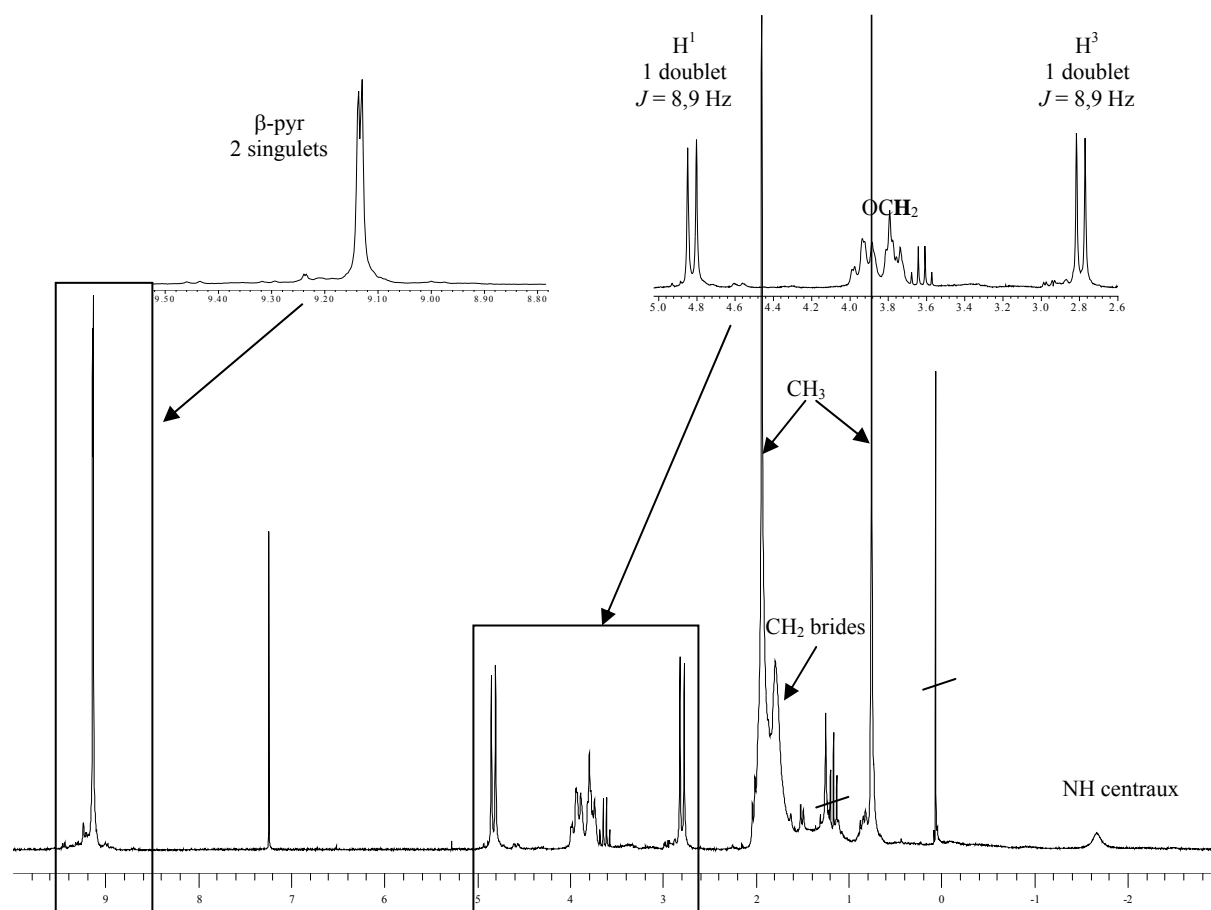


Figure II-12. Spectre RMN ^1H 200 MHz de $\text{H}_2\text{BCP-9}$ dans CDCl_3

Dans le chloroforme, les protons β -pyrroliques de $\text{H}_2\text{BCP-9}$ résonnent sous la forme de deux singulets vers 9 ppm, ils sont équivalents quatre à quatre et il n'y a pas de couplage. Les protons cyclopropaniques H^1 et H^3 résonnent sous la forme de deux doublets respectivement vers 5 et 3 ppm, ils sont équivalents quatre à quatre (deux voisins sont couplés). La molécule présente donc une symétrie D_2 et est en conformation $\alpha\beta\alpha\beta$.

Les NH centraux résonnent vers -2 ppm car ils sont au cœur du courant de cycle de la porphyrine. Dans le cas de $\text{H}_2\text{BCP-8}$, les NH centraux résonnaient à -2,8 ppm ce qui signifie que le courant de cycle de $\text{H}_2\text{BCP-8}$ est plus intense que celui de $\text{H}_2\text{BCP-9}$. Ceci s'explique par le fait que le cœur porphyrinique quasiment plan de $\text{H}_2\text{BCP-8}$, en conformation $\alpha\alpha\alpha\alpha$ présente une aromaticité plus forte que celui de $\text{H}_2\text{BCP-9}$ en conformation $\alpha\beta\alpha\beta$ qui est froncé. En revanche, contrairement à $\text{H}_2\text{BCP-8}$, les CH_2 des brides résonnent vers 2 ppm c'est-à-dire dans la zone usuelle des protons aliphatiques. Cela signifie que les brides sont situées vers l'extérieur par rapport au macrocycle et ne se trouvent pas dans son cône de blindage.

Comme pour H₂BCP-8, nous avons fait varier le solvant deutéré utilisé pour la RMN. Les résultats sont présentés ci-après.

II.2.2.1. RMN dans différents solvants

Sur la figure II-13 sont présentés les spectres de H₂BCP-9 dans cinq solvants deutérés différents : le chloroforme (CDCl₃), le dichlorométhane (CD₂Cl₂), le benzène (C₆D₆), le toluène (C₆D₅CD₃), le nitrobenzène (C₆D₅NO₂). L'accent est mis sur la zone de 8,8 à 9,8 ppm où résonnent les protons β-pyrroliques.

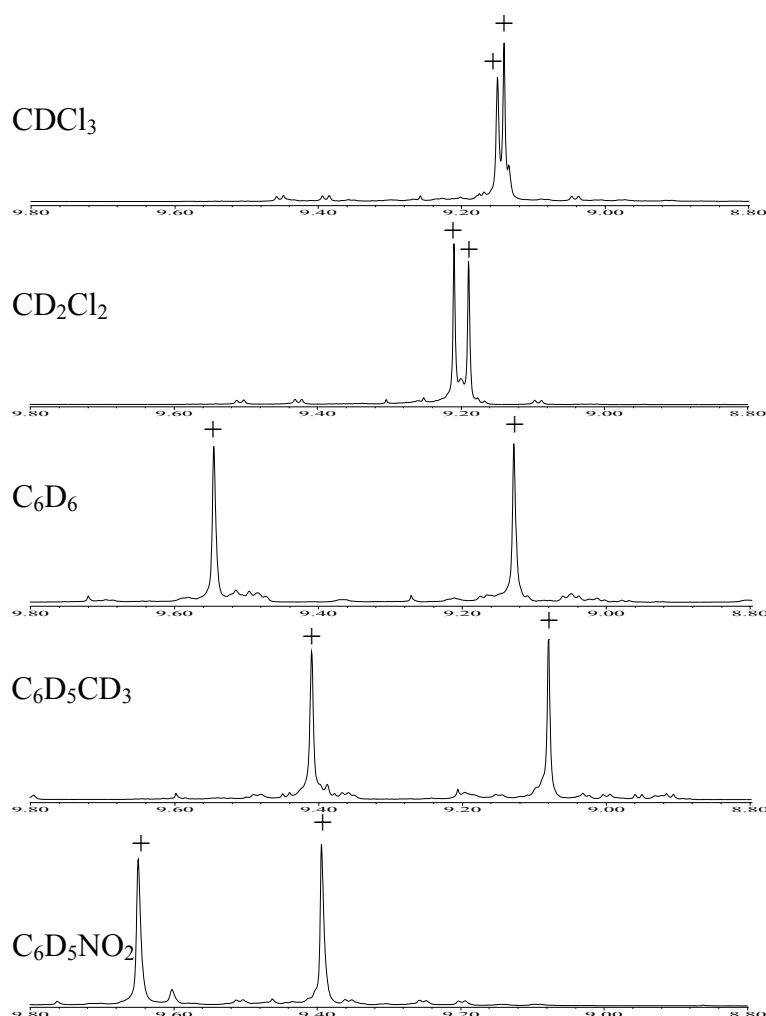


Figure II-13. Spectres RMN ¹H 500 MHz de H₂BCP-9 dans 5 solvants deutérés (8,8-9,8 ppm)

“+” : singlets des protons β-pyrroliques de l’atropoisomère αβαβ

Dans tous les solvants étudiés, les protons β-pyrroliques de H₂BCP-9 résonnent principalement sous la forme de deux singlets. La porphyrine est donc de symétrie D₂ ce qui signifie que l’atropoisomère principal est αβαβ. Nous observons toutefois des signaux peu

intenses révélant la présence d'autres atropoisomères minoritaires en équilibre avec l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. Le déplacement chimique des protons β -pyrroliques varie d'un solvant à l'autre mais la multiplicité demeure inchangée.

Si nous comparons les déplacements chimiques des protons β -pyrroliques de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ de la porphyrine H₂BCP-9 avec ceux de $\alpha\beta\alpha\beta$ -H₂BCP-8, nous observons que les valeurs sont relativement proches dans tous les solvants hormis le chloroforme où les écarts sont plus marqués. Ces déplacements chimiques sont récapitulés dans le tableau II-14.

$\alpha\beta\alpha\beta$	CDCl ₃		CD ₂ Cl ₂		C ₆ D ₆		C ₆ D ₅ CD ₃		C ₆ D ₅ NO ₂	
	s ₁	s ₂	s ₁	s ₂	s ₁	s ₂	s ₁	s ₂	s ₁	s ₂
H ₂ BCP-9	9,12	9,13	9,18	9,20	9,13	9,55	9,08	9,41	9,34	9,65
H ₂ BCP-8	9,24	9,33	9,19	9,22	9,14	9,58	9,02	9,47	9,41	9,64

Tableau II-14. Déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\beta\alpha\beta$ de H₂BCP-8 et H₂BCP-9.

Cette comparaison a permis, dans certains cas, de confirmer l'attribution des protons β -pyrroliques de $\alpha\beta\alpha\beta$ -H₂BCP-8. Toutefois nous ne pouvons pas expliquer pourquoi dans le chloroforme les déplacements chimiques des protons β -pyrroliques de $\alpha\beta\alpha\beta$ -H₂BCP-8 sont bien différents de ceux de $\alpha\beta\alpha\beta$ -H₂BCP-9.

II.2.2.2. RMN à température variable

Comme précédemment pour H₂BCP-8, nous avons souhaité étudier H₂BCP-9 par RMN à température variable. Les spectres dans CD₂Cl₂ entre -80 °C et 25 °C sont présentés sur la figure II-15.

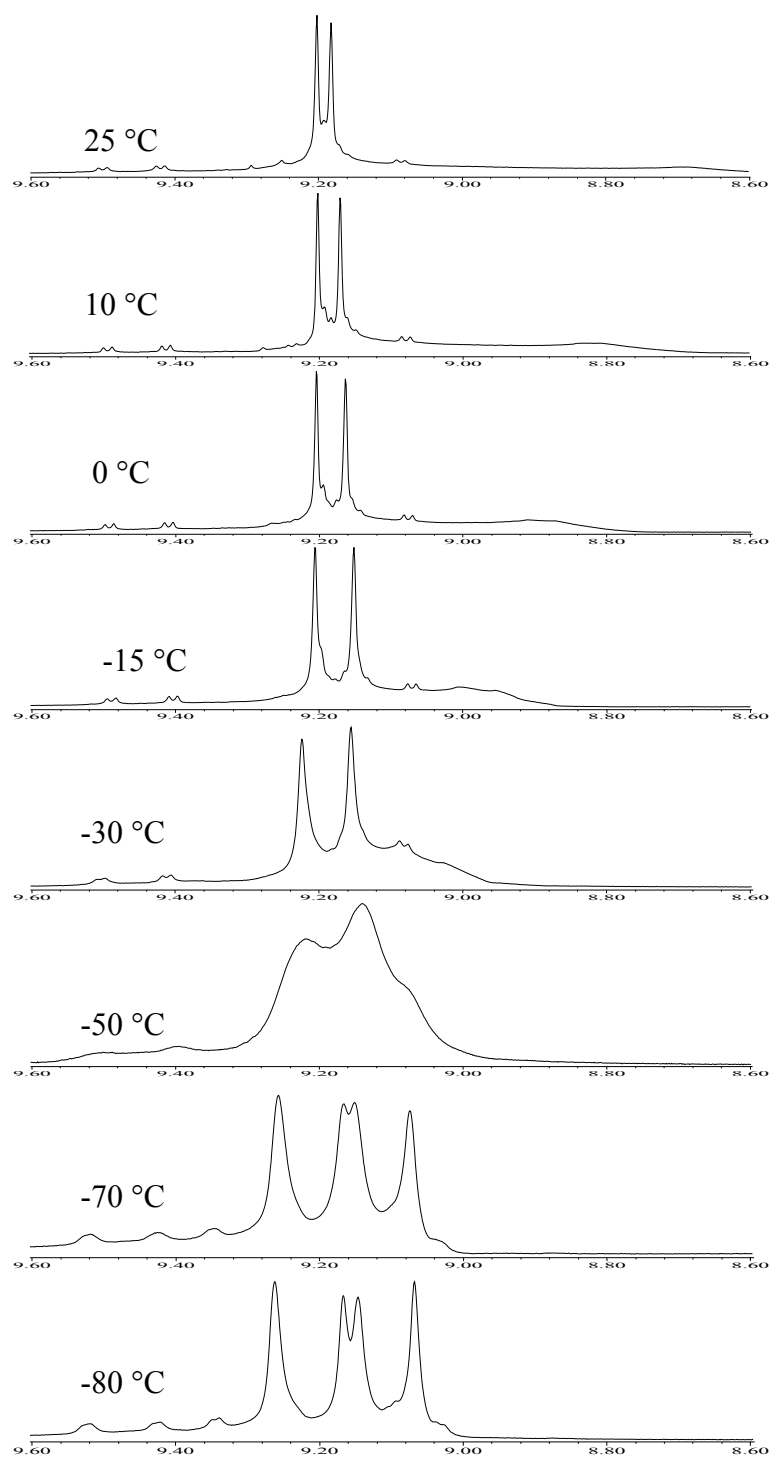


Figure II-15. RMN ^1H 500 MHz de $\text{H}_2\text{BCP-9}$ dans CD_2Cl_2 (8.6-9.6 ppm)

Influence de la température

Dans le dichlorométhane deutéré, les deux singulets de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ ont des déplacements chimiques qui évoluent lorsque l'on diminue la température. A $-50\text{ }^\circ\text{C}$ les signaux deviennent extrêmement larges puis ils s'affinent à nouveau lorsque l'on abaisse la température jusqu'à -70 puis $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Nous observons alors quatre singulets au lieu de deux.

Dans le dichlorométhane, la base libre H₂BCP-9 est sujette au dédoublement des signaux des protons β-pyrroliques. Ainsi les deux singulets de l'atropoisomère αβαβ à 25 °C deviennent quatre singulets à -80 °C. Nous pouvons dans ce cas également interpréter ce dédoublement des signaux en terme de ralentissement de l'échange tautomérique.

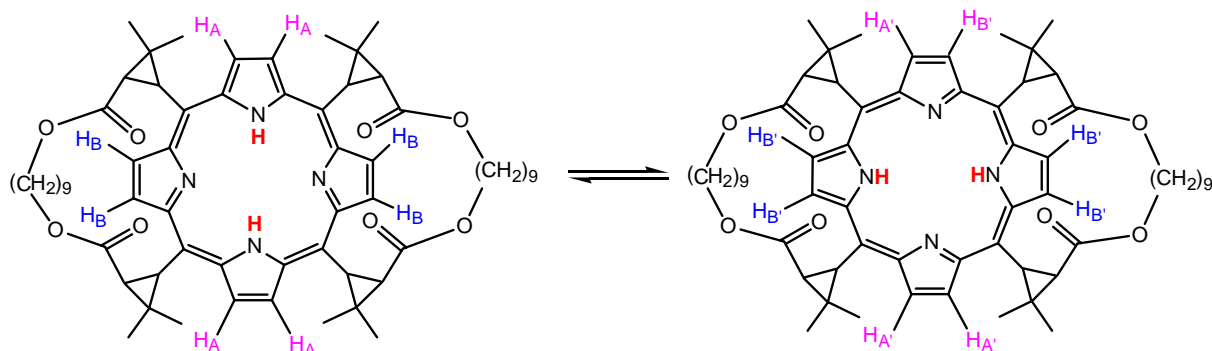


Figure II-16. Schéma de la tautométrie NH des chiroporphyrines bridées (Symétrie D₂)
(3 axes C₂ : deux reliant 2 azotes opposés de la porphyrine et un perpendiculaire au plan de la feuille passant par le centre de la porphyrine)

Lorsque la température est abaissée en dessous de -50 °C, qui est la température de coalescence, alors l'échange tautomérique est suffisamment ralenti pour que l'on distingue les deux formes en RMN. Ainsi, les deux molécules conservent la symétrie D₂ mais H_A n'est pas équivalent à H_{A'} et H_B n'est pas équivalent à H_{B'} (voir figure II-16). L'énergie d'activation de H₂BCP-9 dans le dichlorométhane à -50 °C, la température de coalescence, ΔG[‡] (223K) (calculée comme ci-dessus pour H₂BCP-8), vaut 20 kcal.mol⁻¹, valeur tout à fait comparable à celle obtenue pour αααα-H₂BCP-8.

Dans le chloroforme et dans le toluène, nous n'observons pas ce phénomène de dédoublement : il aurait probablement fallu abaisser la température de façon plus importante afin de ralentir suffisamment l'échange pour que l'on puisse distinguer les deux tautomères.

II.3. Les complexes de nickel NiBCP-8 et NiBCP-9

La chiroporphyrine base libre est métallée en utilisant le chlorure de nickel(II) dans un mélange dichlorométhane / éthanol 1:1 à reflux pendant 24 h. Les complexes sont ensuite purifiés par chromatographie sur colonne ou plaque préparative de silice éluée au

dichlorométhane. Les complexes NiBCP-8 et NiBCP-9 présentent des spectres de RMN très semblables, caractéristiques d'une symétrie D_2 . Le spectre RMN 1H de NiBCP-9 est présenté sur la figure II-17.

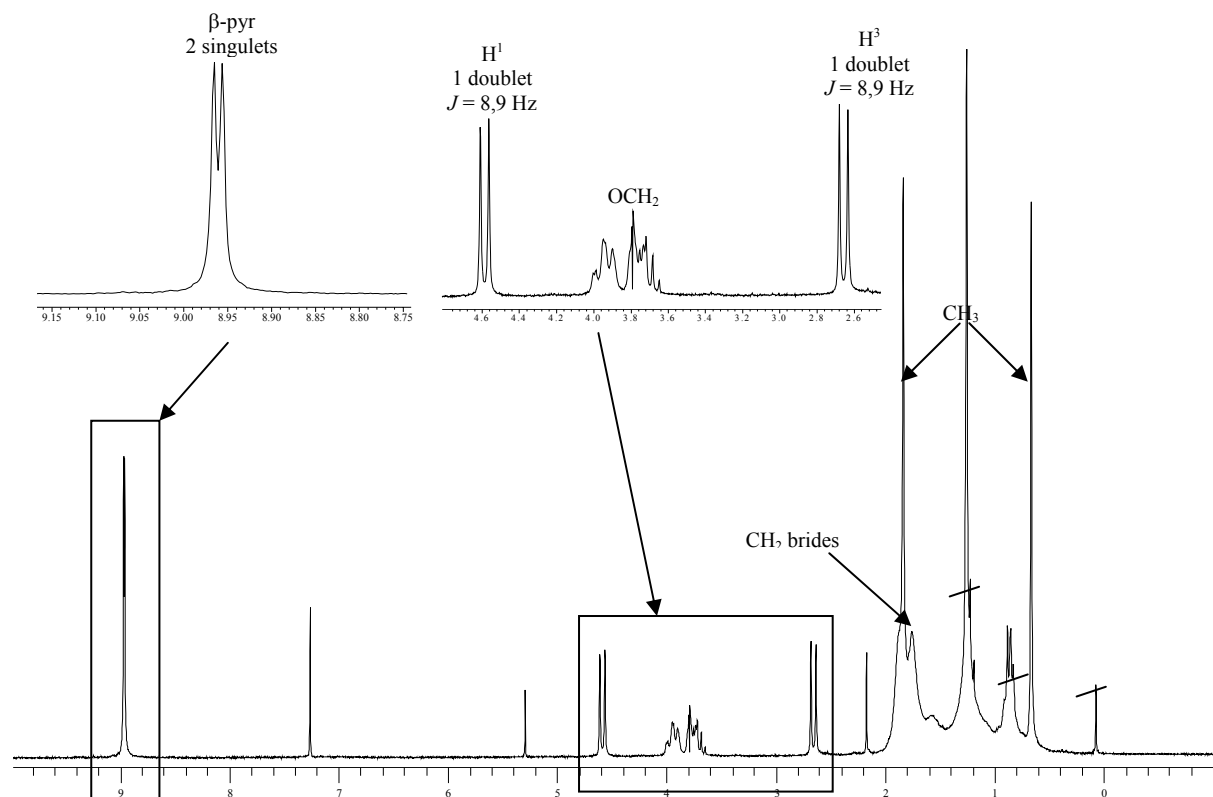


Figure II-17. Spectre RMN 1H 200 MHz de NiBCP-9 dans $CDCl_3$

Les spectres RMN de NiBCP-8 et NiBCP-9 sont très similaires à celui de H_2BCP-9 à cela près que pour eux, l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ est présent à 100 %.

Le cas de NiBCP-8 est très particulier puisque la métallation a entraîné un changement majeur de conformation (voir spectre de H_2BCP-8 , figure II-7). Nous y reviendrons dans la conclusion de ce chapitre.

Une structure cristalline de NiBCP-8 a pu être résolue précédemment au laboratoire⁶. Elle est présentée en figure II-18.

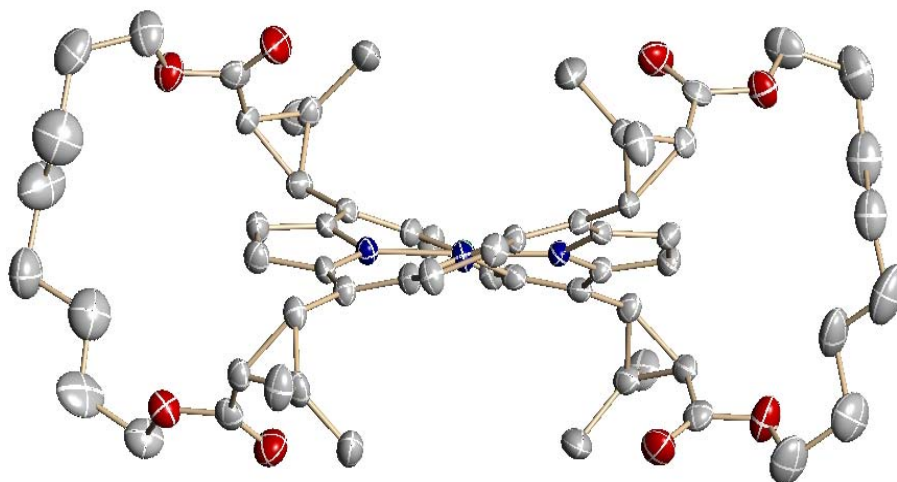


Figure II-18. Structure RX de NiBCP-8

Nous pouvons remarquer sur cette structure que les substituants *méso* se trouvent alternativement au-dessus et en dessous du plan moyen de la porphyrine, donc en conformation $\alpha\beta\alpha\beta$. Les groupements carbonyle sont dirigés vers l'intérieur de la porphyrine et le macrocycle est froncé.

II.3.1. RMN de NiBCP-8 dans différents solvants

Nous avons étudié NiBCP-8 en RMN ^1H dans différents solvants deutérés : le chloroforme (CDCl_3), le dichlorométhane (CD_2Cl_2), le benzène (C_6D_6), le toluène ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$), le nitrobenzène ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$). La figure II-19 montre les spectres dans la zone de 8,8 à 9,8 ppm où résonnent les protons β -pyrroliques

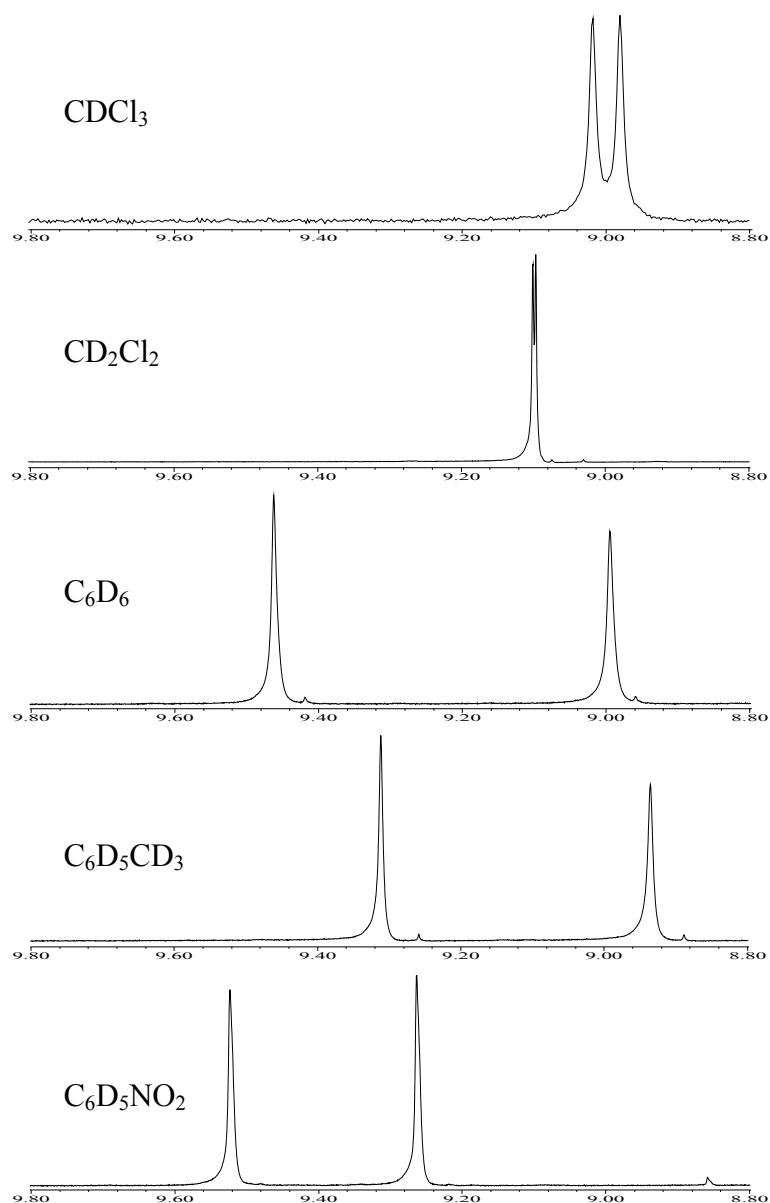


Figure II-19. Spectres RMN ^1H 500 MHz de NiBCP-8 dans 5 solvants deutérés (8,8-9,8 ppm)

Dans tous les solvants étudiés, les protons β -pyrroliques résonnent avec la même multiplicité mais le déplacement chimique varie. Le seul atropoisomère présent en solution est dans tous les cas $\alpha\beta\alpha\beta$. De plus l'écart entre les deux singlets est également très variable. Les spectres sont très proches de ceux de $\text{H}_2\text{BCP-9}$ dans les mêmes conditions. On observe dans tous les solvants (sauf le chloroforme), deux pics supplémentaires peu intenses proches des singlets de la porphyrine que nous ne pouvons pas pour l'instant attribuer.

II.3.2. RMN de NiBCP-8 à température variable

Comme pour les autres composés, nous avons étudié NiBCP-8 en RMN ^1H à température variable. Les spectres de NiBCP-8 dans le chloroforme deutéré entre -70 et $25\text{ }^\circ\text{C}$ sont présentés sur la figure II-20.

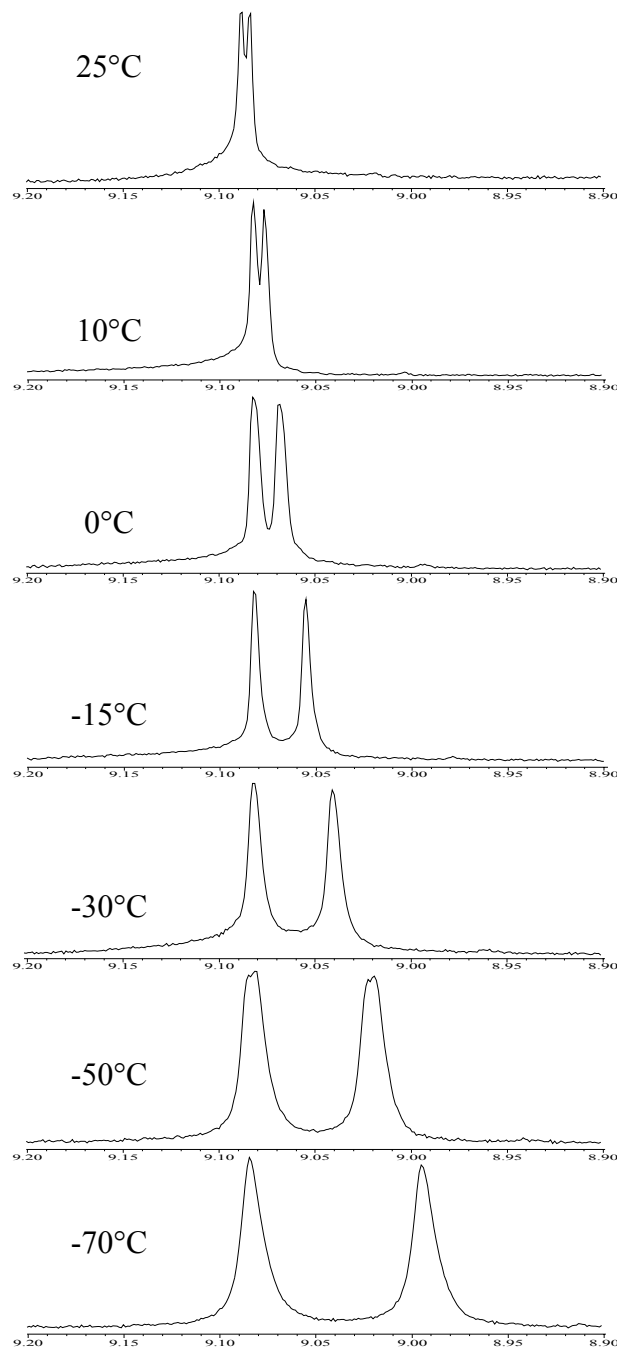


Figure II-20. RMN ^1H 500 MHz de NiBCP-8 dans CD_2Cl_2 (8.6 - 9.4 ppm)

Influence de la température

En abaissant la température, nous observons (figure II-20) que le déplacement chimique des deux singulets varie de façon significative dans le dichlorométhane. Ils semblent se décaler

dans des directions opposées (l'un vers la droite, l'autre vers la gauche). Nous notons également un élargissement des pics à -50 °C. Dans le chloroforme, nous pouvons observer le même phénomène mais dans le toluène, nous ne remarquons aucune évolution particulière lorsque la température varie. Nous n'avons pas pour l'instant d'interprétation à proposer.

II.4. Les complexes de zinc ZnBCP-8 et ZnBCP-9

Les bases libres H₂BCP-8 et H₂BCP-9 sont métallées dans un mélange dichlorométhane / éthanol 1:1 en présence d'acétate de zinc(II) à reflux pendant 24 h. Les complexes sont ensuite purifiés par chromatographie sur colonne ou plaque préparative de silice élués au dichlorométhane / éthanol 98:2. Les complexes de zinc ZnBCP-8 et ZnBCP-9 présentent des spectres de RMN ¹H très différents.

II.4.1. Le complexe de zinc ZnBCP-8

Le spectre de ZnBCP-8 dans CDCl₃, très similaire à celui de H₂BCP-8 dans les mêmes conditions est présenté sur la figure II-21.

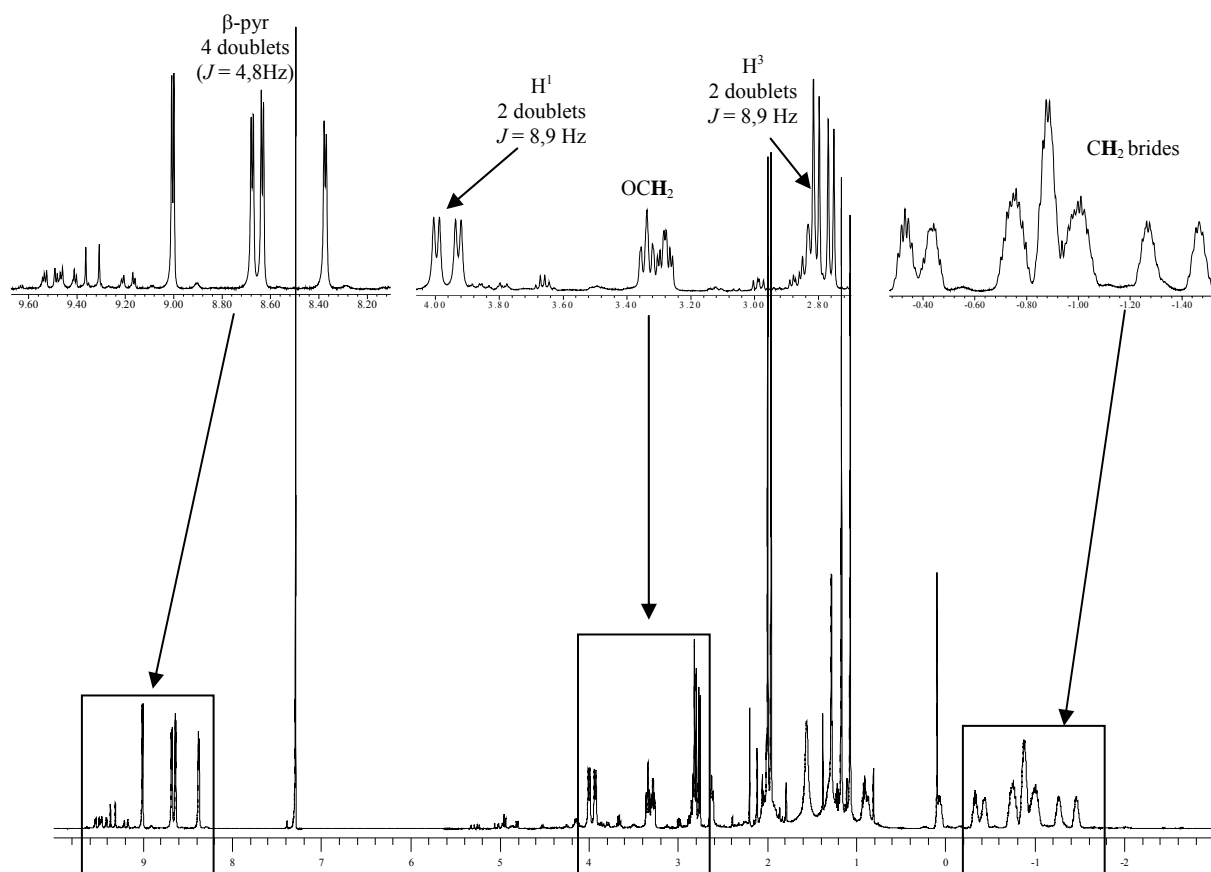


Figure II-21. Spectre RMN ¹H 500 MHz de ZnBCP-8 dans CDCl₃

Nous observons :

- 1) deux systèmes AB vers 9 ppm pour les protons β -pyrroliques
- 2) quatre doublets pour les protons cyclopropaniques , deux pour H^3 vers 3 ppm et deux pour H^1 vers 4 ppm
- 3) les CH_2 des brides déplacés à champ fort (entre -2 et 0 ppm)

Comme pour H_2BCP-8 , l'atropoisomère principal est de symétrie C_2 et de conformation $\alpha\alpha\alpha$. D'autres atropoisomères en concentrations moins importantes sont également décelables par la RMN. Les spectres de $ZnBCP-8$ dans différents solvants et à température variable seront présentés dans le chapitre III.

Une structure cristalline de $ZnBCP-8$ a pu être résolue précédemment au laboratoire⁶. Elle est présentée sur la figure II-22.

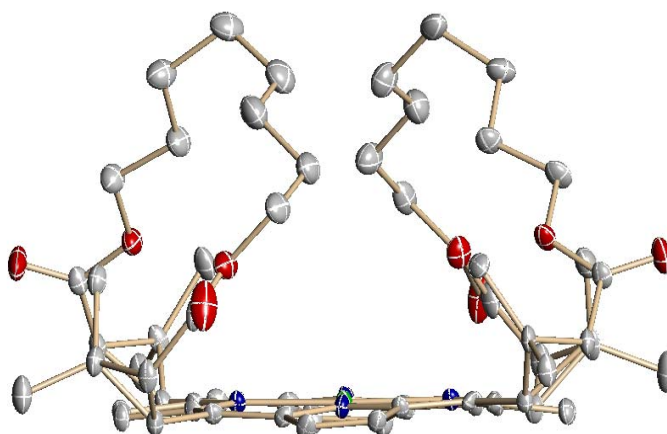


Figure II-22. Structure RX de $ZnBCP-8$

Sur cette structure nous pouvons observer que les quatre substituants *méso* sont orientés au dessus de la porphyrine positionnant ainsi les deux brides sur la même face du macrocycle. Les groupements carbonyle sont dirigés vers l'extérieur de la porphyrine. Le cycle porphyrinique est quasiment plan, avec toutefois une légère déformation dômée.

II.4.2. Le complexe de zinc $ZnBCP-9$

Le spectre de $ZnBCP-9$ dans $CDCl_3$, qui est semblable à celui de H_2BCP-9 est présenté sur la figure II-23.

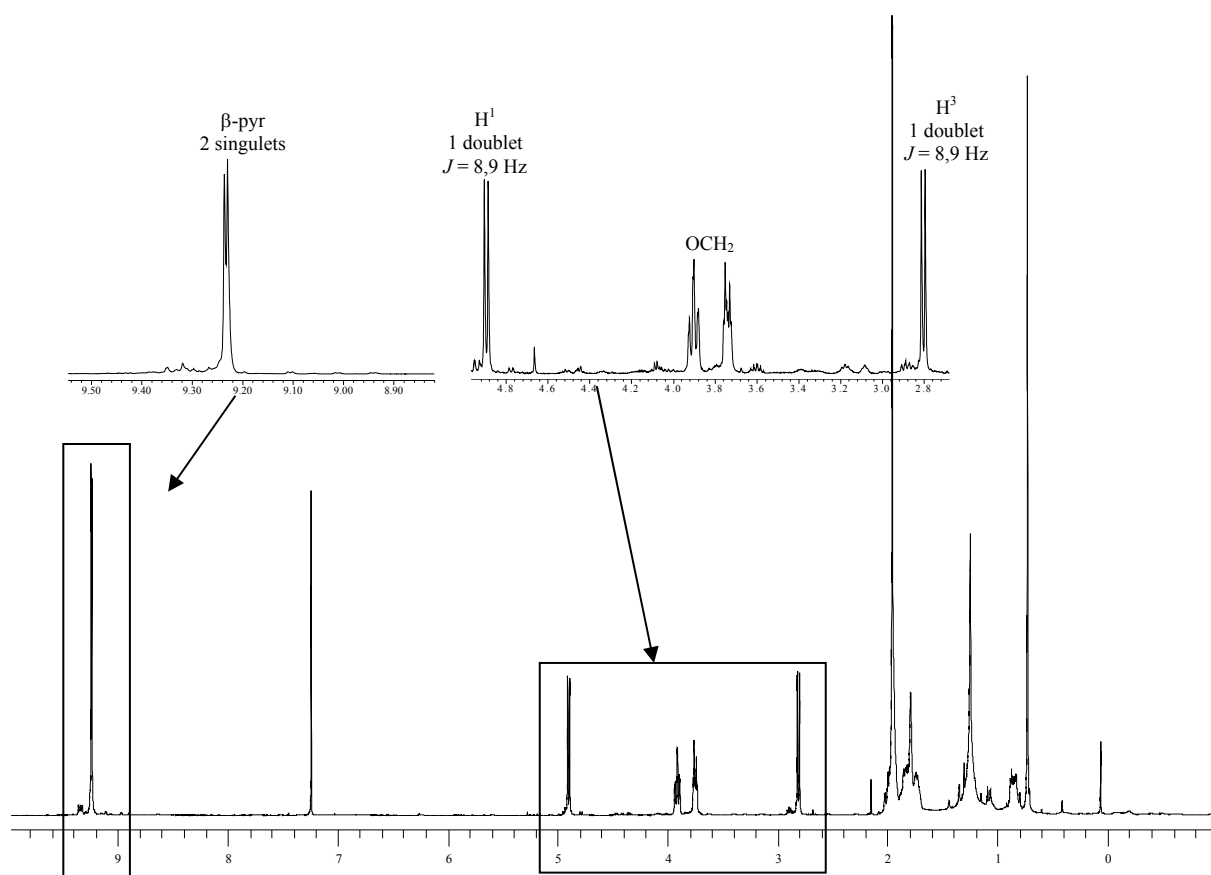


Figure II-23. Spectre RMN ^1H 200 MHz de ZnBCP-9 dans CDCl_3

D'après la RMN ^1H , ZnBCP-9 présente une symétrie D_2 en solution et est comme $\text{H}_2\text{BCP-9}$ de conformation $\alpha\beta\alpha\beta$. D'autres atropoisomères ultra-minoritaires sont également visibles sur le spectre.

II.5. Les porphyrines épimérisées

Comme expliqué dans le paragraphe II.1., en chromatographiant le produit de la synthèse des chiroporphyrines bridées sur des plaques préparatives de silice, nous obtenons, en plus du produit attendu, un second produit porphyrinique présentant le même spectre UV-visible et le même spectre de masse. Nous avons pu déterminer par une étude RMN ^1H qu'il s'agit de la même porphyrine ayant l'une des positions cyclopropaniques épimérisée.

II.5.1. Les bases libres

II.5.1.1. La base libre H₂BCP-8'

Le spectre de RMN ¹H de H₂BCP-8', présenté en figure II-24, révèle une perte importante de symétrie par rapport à celui de H₂BCP-8. Il passe d'une symétrie C₂ à une symétrie C₁ c'est-à-dire que la molécule ne comporte aucun axe de symétrie. Les protons β-pyrroliques résonnent sous la forme de quatre systèmes AB *ie* huit doublets. Nous retrouvons une partie des CH₂ des brides déplacée à champ fort entre -2 et 0 ppm. Les autres protons des brides apparaissent dans la zone usuelle des aliphatiques comme le confirment les RMN ¹H 2D-COSY (permettant d'évaluer quels protons sont couplés) et 1D-TOCSY (permettant d'évaluer quels protons sont voisins).

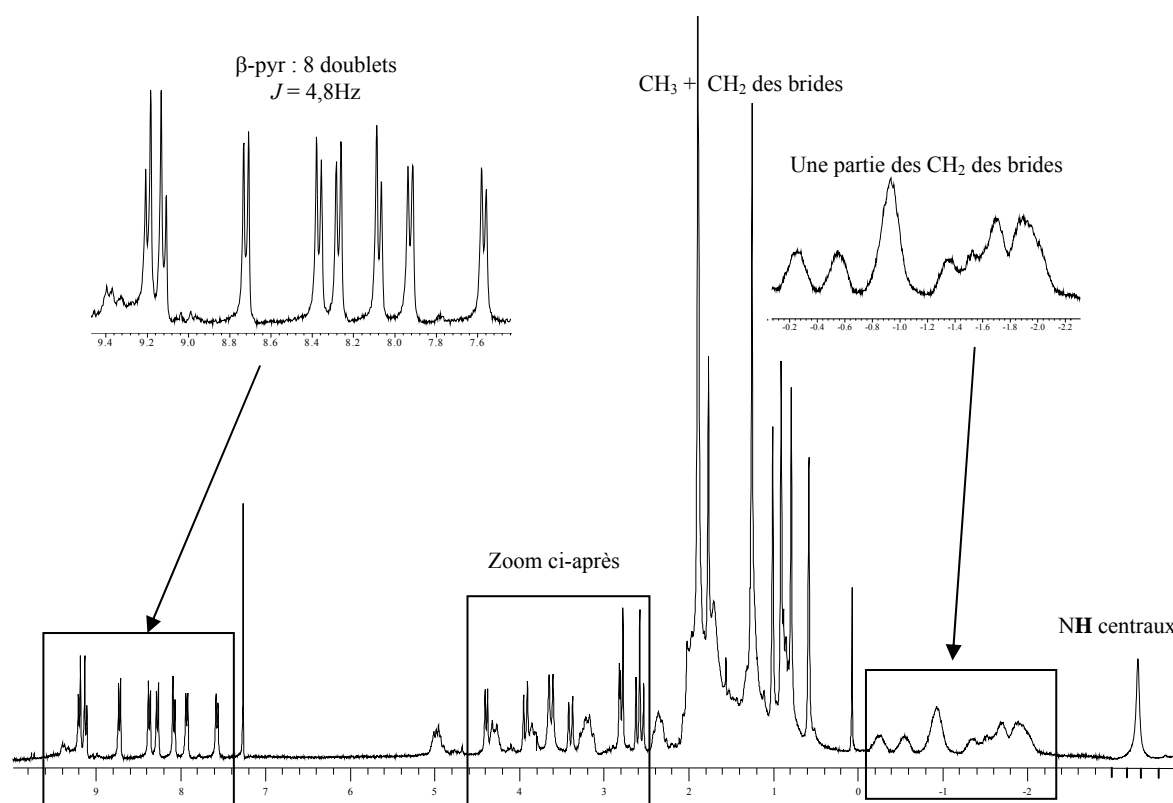


Figure II-24. Spectre RMN ¹H 200MHz de H₂BCP-8'

Comme le montre le zoom sur la zone des protons cyclopropaniques en figure II-25, nous retrouvons pour chaque type de protons (H¹ et H³) :

- 3 doublets ayant une constante de couplage de 8,9 Hz caractéristique de la position en cis des protons voisins
- 1 doublet ayant une constante de couplage de 6,1 Hz caractéristique de la position en trans des protons voisins

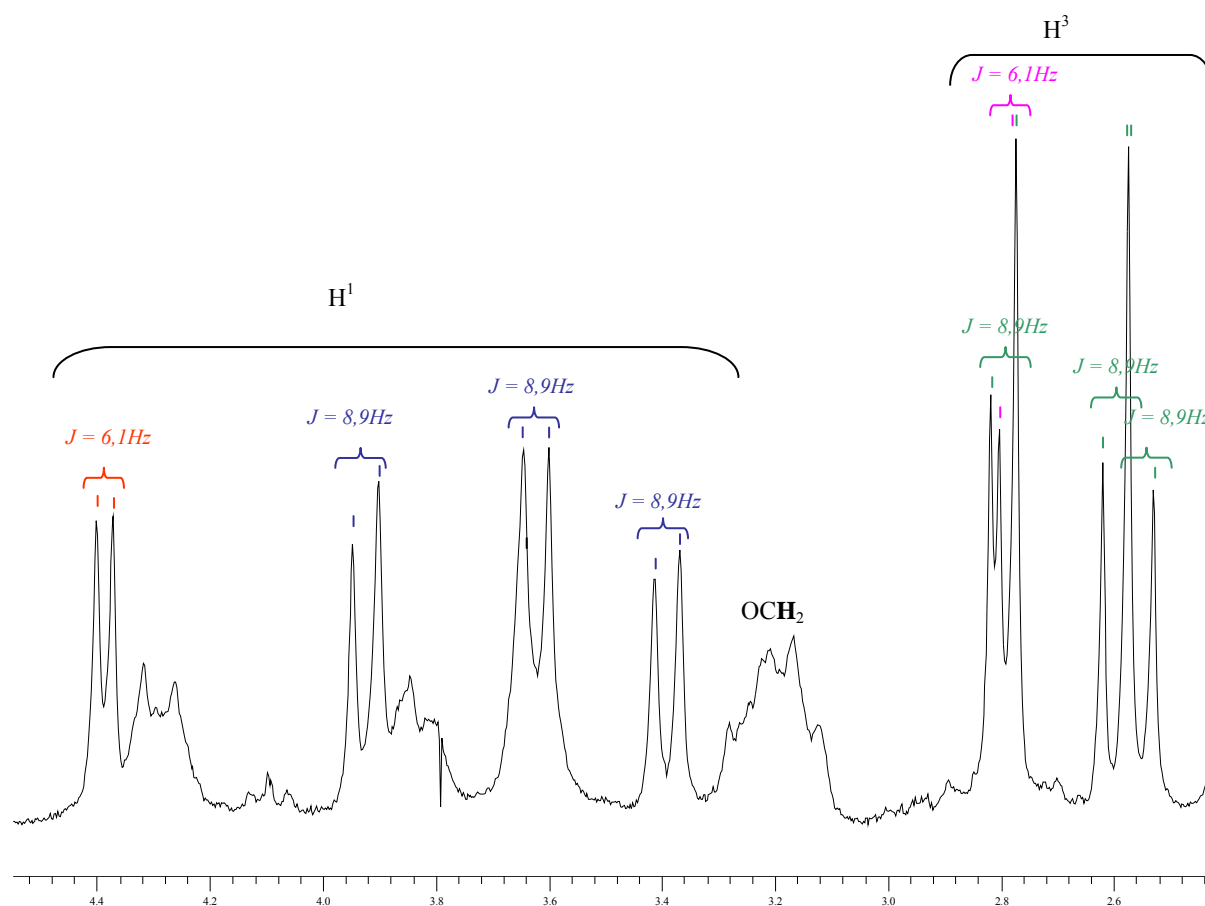


Figure II-25. Spectre RMN ^1H de $\text{H}_2\text{BCP-8}'$

Zoom sur les protons cyclopropaniques H^1 et H^3

C'est l'observation attentive de ces constantes de couplage qui permet de conclure que cette porphyrine est épimérisée sur l'une de ses positions cyclopropaniques. Cette conformation, similaire à la $\alpha\alpha\alpha$ sera appelée $\alpha\alpha\alpha'$. Cette épimérisation explique la perte totale de symétrie (un substituant *méso* différent des trois autres). Cela permet aussi de comprendre pourquoi tous les protons des brides ne sont pas déplacés à champ fort : en effet, la position du substituant épimérisé force une partie de la bride à s'orienter vers l'extérieur du macrocycle donc en dehors de son courant de cycle.

La figure II-26 présente une structure modélisée de $\text{H}_2\text{BCP-8}'$ en utilisant le logiciel Chem3D Pro. Sur cette figure, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les oxygènes en rouge (avec leurs doublets libres en rose), les azotes en bleu et les carbones en gris. Le carbone C^3 épimérisé (à droite) est représenté en jaune. Nous pouvons remarquer que du côté droit de la molécule, la bride est déplacée vers l'extérieur du macrocycle tandis que la bride de gauche est orientée vers l'intérieur du cœur porphyrinique. Cette représentation tend donc à illustrer

ce que l'on observe par la RMN à savoir qu'une partie des protons méthyléniques des brides est en dehors du courant de cycle de la porphyrine.

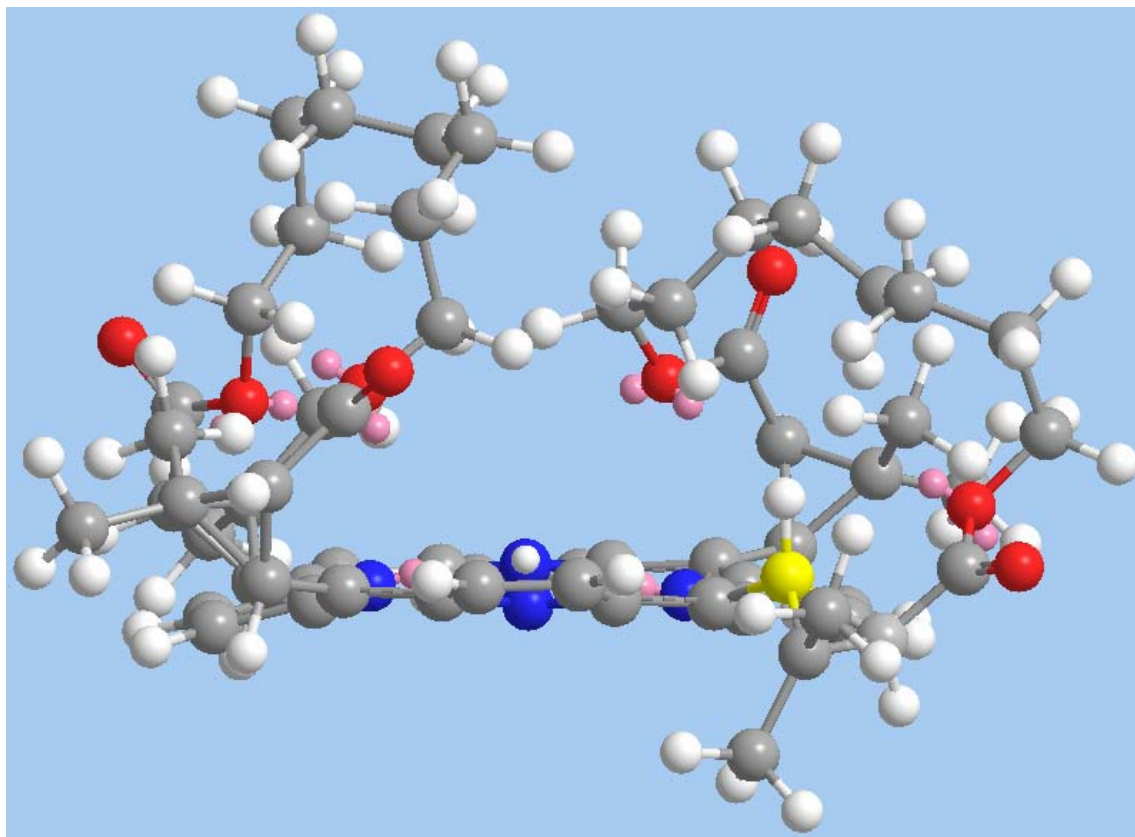


Figure II-26. Modélisation de la structure de H₂BCP-8' par le logiciel Chem3D Pro version 10 de Cambridgesoft par minimisation de l'énergie en calcul MM2

II.5.1.2. La base libre H₂BCP-9'

De la même façon que pour H₂BCP-8, nous avons pu identifier par RMN la nature exacte du co-produit obtenu en même temps que H₂BCP-9. Sur le spectre présenté en figure II-27, nous observons pour chaque type de proton cyclopropanique 3 doublets ayant une constante de couplage des protons en cis l'un par rapport à l'autre et un doublet ayant une constante de couplage de protons en trans. Les protons des brides résonnent tous dans la zone des aliphatiques ce qui signifie qu'il sont hors du courant de cycle de la porphyrine. Les brides sont donc orientées vers l'extérieur du macrocycle, comme dans la conformation $\alpha\beta\alpha\beta$. Il s'agit vraisemblablement de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta'$ (épimérisé). Nous attendrions alors huit doublets pour les protons β -pyrroliques compte tenu de la symétrie C_1 . Nous n'en observons que quatre. Les quatre autres sont selon toute vraisemblance superposés pour former le grand pic vers 9,2 ppm. Il est en effet probable que les protons β -pyrroliques éloignés de la position

épimérisée seront peu affectés par la perte de symétrie et résonneront au même déplacement chimique que dans H₂BCP-9 « normal ».

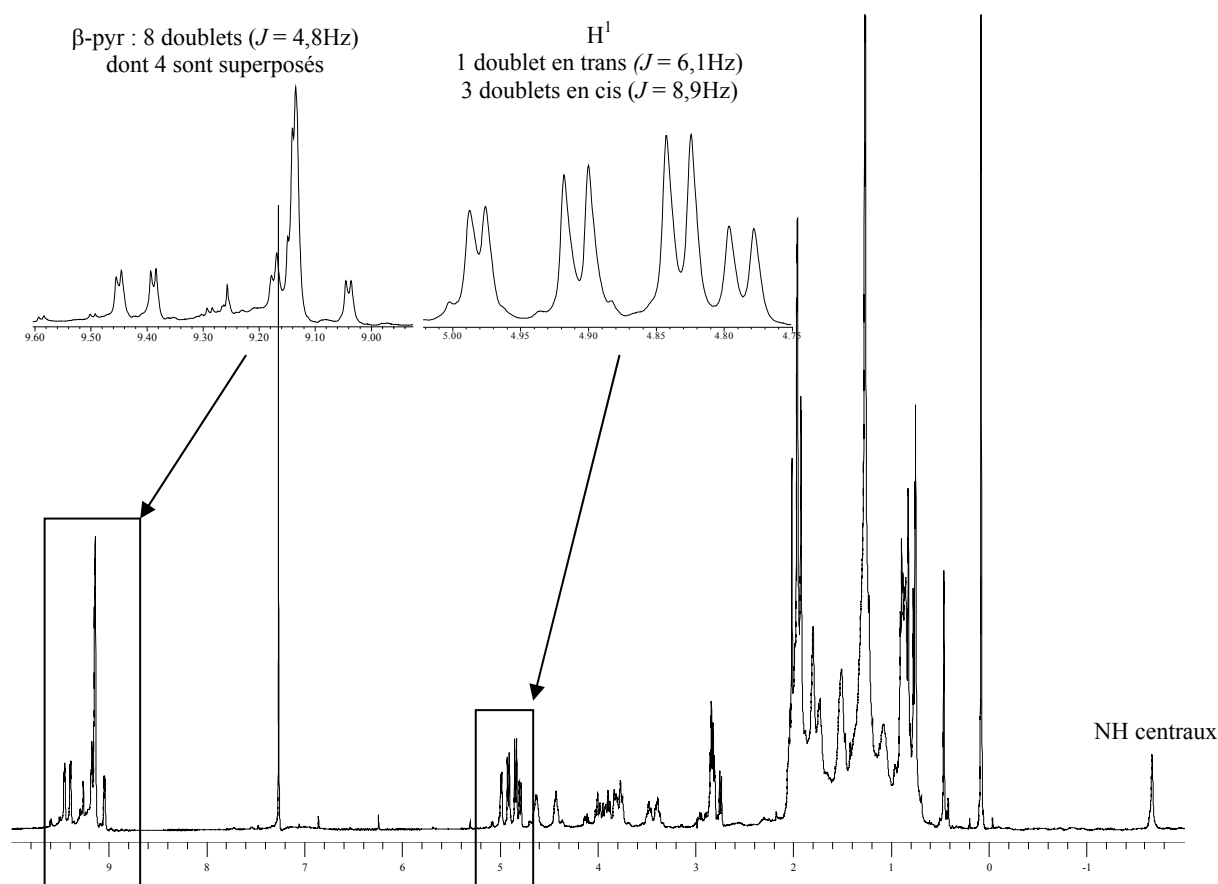


Figure II-27. Spectre RMN ^1H 500 MHz de H₂BCP-9' dans CDCl₃

II.5.2. Les complexes de nickel

En métallant H₂BCP-8' et H₂BCP-9' nous obtenons facilement les complexes épimérisés NiBCP-8' et NiBCP-9'. Ces deux complexes présentent sensiblement le même spectre de RMN (figure II-28), celui-ci étant similaire à celui de H₂BCP-9', *ie* avec une conformation $\alpha\beta\alpha\beta'$.

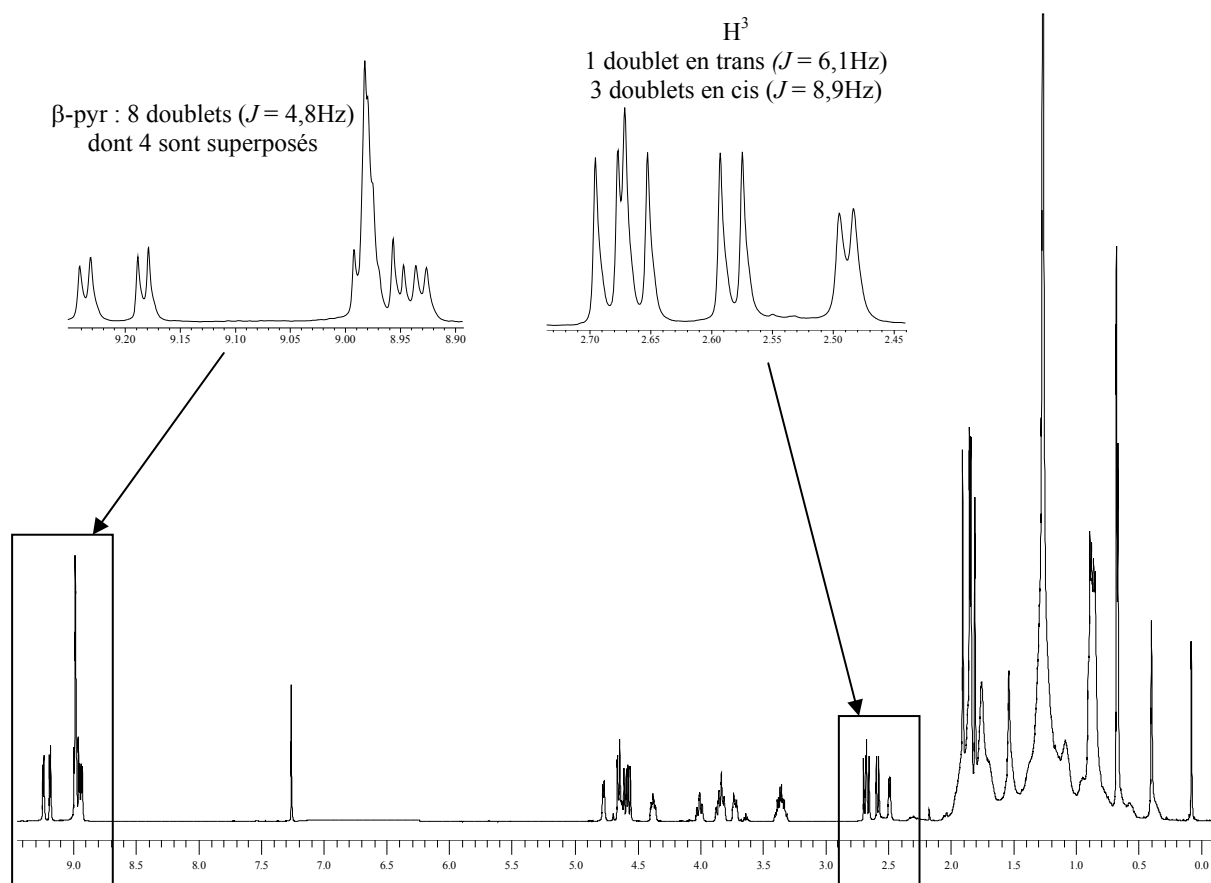


Figure II-28. Spectre RMN ^1H 500 MHz de NiBCP-9' dans CDCl_3

Il est intéressant de noter qu'en métallant $\alpha\alpha\alpha'$ - $\text{H}_2\text{BCP-8}'$ nous obtenons $\alpha\beta\alpha\beta'$ -NiBCP-8' : le basculement de conformation est tout à fait analogue à celui de $\alpha\alpha\alpha$ à $\alpha\beta\alpha\beta$ lorsque l'on insère le nickel dans $\text{H}_2\text{BCP-8}$.

Nous avons pu obtenir pour NiBCP-9' des cristaux que nous avons étudié par diffraction des rayons X. Ces cristaux étaient de très petite taille et la structure obtenue présente un résidu de 20 %. La structure est présentée sur la figure II-29.

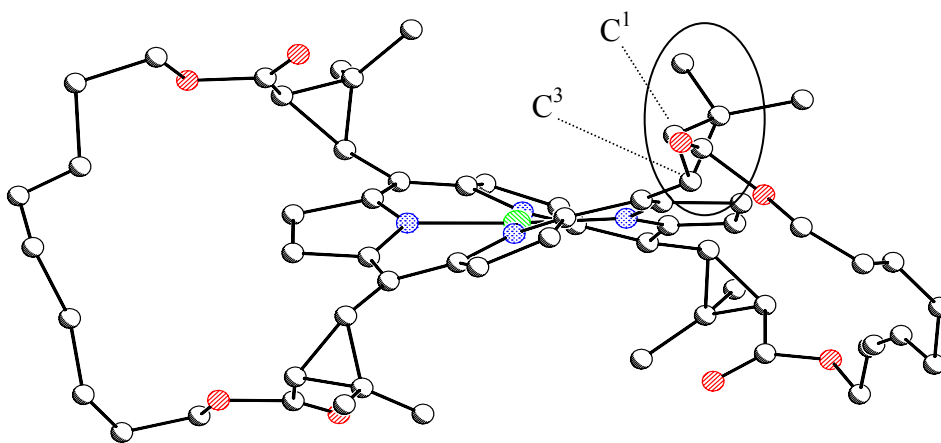


Figure II-29. Structure RX probable de NiBCP-9'

Sur cette structure, nous pouvons observer que les substituents *méso* se trouvent alternativement au-dessus et en dessous de la porphyrine. Le cyclopropane entouré présente une configuration différente des trois autres substituents : le carbonyle (lié à C¹) et la porphyrine (liée à C³) se situent de part et d'autre du cyclopropane. Les protons H¹ et H³ (omis pour plus de clarté) sont donc situés en trans l'un par rapport à l'autre. Dans les 3 autres substituents et dans le composé d'origine (le biocartol), ils sont en position cis. La structure RX confirme donc bien l'épimérisation de l'un des 4 carbones C³.

II.5.3. Les complexes de zinc

Nous obtenons ZnBCP-8' par insertion de Zn(II) dans H₂BCP-8'. Le complexe de zinc ZnBCP-8' présente un spectre RMN ¹H tout à fait similaire à celui de H₂BCP-8' et est donc de conformation $\alpha\alpha\alpha\alpha'$. ZnBCP-9' obtenu à partir de H₂BCP-9', présente comme la base libre une conformation $\alpha\beta\alpha\beta'$.

II.6. Conclusion

Des chiroporphyrines bridées MBCP-n (avec M = H₂, Zn, Ni et n = 8 et 9) ont été synthétisées à partir d'un produit chiral énantiomériquement pur, le biocartol.

La synthèse des bases libres ($M = H_2$) conduit à l'obtention de deux produits porphyriniques :

- 1) le plus polaire est la porphyrine attendue ie présentant la bonne stéréochimie pour les carbones asymétriques.
- 2) le moins polaire est une porphyrine semblable mais ayant subi une épimérisation au niveau de l'un des carbones asymétriques.

Ces produits, ainsi que leurs complexes de zinc et de nickel, ont été caractérisés par spectroscopie de RMN 1H . Nous avons pu ainsi identifier les atropoisomères présents en solution. Si nous considérons l'atropoisomère majoritaire dans le chloroforme, nous pouvons faire le récapitulatif suivant :

Conformation de la base libre		Conformation du complexe de zinc	Conformation du complexe de nickel
n = 8	$\alpha\alpha\alpha\alpha$	$\alpha\alpha\alpha\alpha$	$\alpha\beta\alpha\beta$
	$\alpha\alpha\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha\alpha\alpha'$	$\alpha\beta\alpha\beta'$
n = 9	$\alpha\beta\alpha\beta$	$\alpha\beta\alpha\beta$	$\alpha\beta\alpha\beta$
	$\alpha\beta\alpha\beta'$	$\alpha\beta\alpha\beta'$	$\alpha\beta\alpha\beta'$

Tableau II-30. Récapitulatif de l'atropoisomère majoritaire des chiroporphyrines BCP-8 et BCP-9

Nous notons alors que la porphyrine avec les brides à $n = 8$ peut être stable dans plusieurs conformations. Ainsi, H_2BCP-8 majoritairement $\alpha\alpha\alpha\alpha$ conserve sa conformation lorsque l'on insère $Zn(II)$ mais prend la conformation $\alpha\beta\alpha\beta$ lorsque l'on insère $Ni(II)$.

L'un des facteurs déclenchant le changement d'orientation des brides a été identifié comme étant la taille de l'atome métallique central. L'ion $Zn(II)$ présente des liaisons « longues » avec les atomes d'azote de la porphyrine (moyenne pour $ZnBCP-8$: $Zn-N = 2,036(5) \text{ \AA}$) alors que dans le cas du nickel les liaisons correspondantes sont plus courtes (moyenne pour $NiBCP-8$: $Ni-N = 1,916(5) \text{ \AA}$). Pour $NiBCP-8$, le cœur porphyrinique étant contraint à être froncé, les brides deviennent trop courtes pour assurer la liaison entre deux substituants orientés du même côté et qui s'éloignent l'un de l'autre ; elles sont alors forcées à basculer vers l'extérieur du macrocycle par rotation de deux groupements *méso*.

Les longueurs des liaisons métal azote dépendent entre autres du peuplement de l'orbitale antiliante métallique $3d_{x^2-y^2}$ (voir figure II-31). Ainsi, pour le Zn(II), elle est occupée par 2 électrons ce qui affaiblit la coordination aux azotes de la porphyrine (liaisons longues). Pour le Ni(II) en revanche, cette même orbitale est vacante et le métal peut former des liaisons courtes avec les azotes du macrocycle. La coordination au niveau du métal central correspond à un système plan carré.

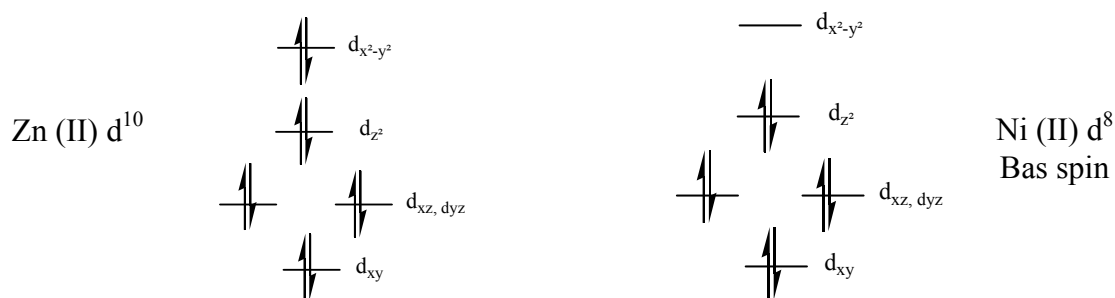


Figure II-31. Configuration électronique du zinc(II) et du nickel(II) bas spin

Ainsi la taille du métal central semble être un facteur déterminant qui influencerait la stabilité des différents atropoisomères des chiroporphyrines bridées. Nous verrons dans les chapitres suivants que d'autres facteurs comme le solvant, la présence d'un ligand axial ou encore l'état rédox du métal central peuvent également jouer un rôle essentiel.

Partie expérimentale

1. Généralités

➤ Chromatographies

Les CCM analytiques ont été réalisées sur des feuilles plastiques de chez Merck avec du gel de silice 60 F₂₅₄ et examinées à l'œil nu, à la lumière ultraviolette ou révélées à l'iode.

Les CCM préparatives ont été réalisées sur des plaques de verre de chez Merk avec 0,5 mm d'épaisseur de gel de silice 60 F₂₅₄.

Les colonnes ont été remplies avec du gel de silice Merk 60 (0,063 - 0,200 mm) ou du gel d'alumine 90 neutre d'activité I de chez Merck (0,063 à 0,200 mm).

➤ Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de RMN ¹H ont été réalisés sur les appareils suivants : Bruker AC200, Bruker Avance 500 et Varian unity 400

Abréviations utilisées : δ : déplacement chimique ; J : constante de couplage (Hz) ;

s : singulet ; d : doublet ; dd : doublet dédoublé ; t : triplet ; m : multiplet ; b : bosse.

Les attributions ont été réalisées par des expériences classiques ¹H classiques, 1D-TOCSY et 2D-COSY.

➤ Ultraviolet-Visible

Les spectres sont enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Lambda 9.

➤ Spectrométrie de masse

Les spectres ont été réalisés par Colette Lebrun sur l'appareil Quattro2 (Micromass) en électro-spray (ES) en mode positif.

➤ Cristallographie

Les monocristaux obtenus ont été montés par Jacques Pécaut sur un diffractomètre SMART-CCD Bruker à basse température (-80 °C ou -50 °C). Les structures ont été résolues par les méthodes directes avec le programme SHELXTL5.05.

➤ Solvants et réactifs

Les solvants sont utilisés sans purification sauf si indiqué. Le biocartol a été fourni par Bayer CropScience et a été utilisé sans purification supplémentaire. Le dichlorométhane utilisé

contient 10 ppm d'amyène comme stabilisateur. Le pyrrole est purifié par filtration sur un lit d'alumine neutre. L'hydure de sodium NaH est utilisé dispersé dans 60 % d'huile.

2. Synthèse des esters du biocartol et des porphyrines bridées

➤ Synthèse des DBE-n

Le THF et le DMF sont filtrés sur un lit d'alumine avant utilisation. NaH (2,4g, 60 mmol, 1 éq) est placé dans un tricol sous argon à 0 °C. On y ajoute goutte à goutte, par une ampoule de coulée coudée, une solution de 8.5 g de biocartol (60 mmol, 1 éq) dans 60 mL de THF. On agite pendant 30 min sous argon et à 0 °C. On laisse ensuite revenir à température ambiante et on ajoute 15 mmol (0,25 éq) de dihalogénoalcane (diiodooctane ou dibromononane) et 240 mL de DMF. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. L'ajout de 200 mL d'éther diéthylique permet de faire précipiter NaI qui est alors éliminé par filtration. On procède à plusieurs lavages à l'eau et on sèche la phase organique sur Na₂SO₄. Le solvant est évaporé sous pression réduite. On obtient alors une huile jaune avec un rendement quantitatif.

DBE-8

C₂₂H₃₄O₆ (M : 394.5). MS (ES) *m/z* : 394.9 (MH⁺) ; 377 (-H₂O, 100 %).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) δ : 1.22 (s, 6H, Me); 1.29 (large s, 8H, CH₂ bride) ; 1.50 (s, 6H, Me); 1.57 (m, 4H, CH₂CH₂O) ; 1.79 (dd, *J* = 6.6 Hz, *J* = 8.9 Hz, 2H, CHCHO) ; 2.08 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, CHCO₂) ; 4.07 (t, *J* = 6.7 Hz, CH₂O) ; 9.69 (d, *J* = 6.6 Hz, CHO).

DBE-9

C₂₃H₃₆O₆ (M : 408.53 g/moles). MS (ES) *m/z* : 408.9 (MH⁺) ; 391.1 (-H₂O, 100 %).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) δ : 1.21 (s, 6H, Me) ; 1.24 (s large, 10H, CH₂ bride) ; 1.48 (s, 6H, Me); 1.54 (m, 4H, CH₂CH₂O) ; 1.78 (dd, *J* = 6.5 Hz, *J* = 8.6 Hz, 2H, CHCHO) ; 2.06 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, CHCO₂) ; 4.02 (t, *J* = 6.8 Hz, CH₂O) ; 9.66 (d, *J* = 6.5 Hz, CHO).

➤ Synthèse des bases libres H₂BCP-n

1,8 L de dichlorométhane dégagé contenant DBE-n (7,5 mmol, 1 éq) et 1,3 mL de pyrrole (18 mmol, 2,4 éq) sont agités sous argon à température ambiante pendant 30 min. Après ajout de

1,4 mL de TFA (18 mmol, 2,4 éq), le mélange réactionnel est agité à l'abri de la lumière, sous argon et à température ambiante pendant 5 à 6 jours. On ajoute alors 5,4 L de dichlorométhane et on oxyde la solution par la DDQ (3,63 g, 16 mmol, 2,1 éq). Après 4h d'agitation sous argon et à température ambiante, on évapore à sec. Le résidu (solide noir) est chromatographié sur colonne d'alumine neutre et élué par un mélange dichlorométhane / éthanol de polarité croissante. On purifie ensuite sur plaques préparatives de silice éluées à 2 ou 3 reprises par un mélange dichlorométhane / éthanol 98:2. On extrait les porphyrines de la silice avec un mélange des mêmes solvants 50:50. On obtient alors 2 fractions de produit porphyrinique dont le plus polaire est H₂BCP-n et le moins polaire est H₂BCP-n'. Le rendement total de la synthèse est compris entre 3 et 8 %.

H₂BCP-8

C₆₀H₇₄N₄O₈ (M : 979.25) , MS (ES) *m/z* 979.5 (MH⁺);

R_f = 0,17 dans CH₂Cl₂/EtOH 98:2 ; m = 130 mg,

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max}/nm 426 (Soret), 525, 560, 607, 663;

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) de l'atropoisomère principal αααα δ : - 2.73 (b, 2H, NH). -1.24 (b, 2H, CH₂), -0.93 (b, 2H, CH₂), -0.60 (b, 14H, CH₂), -0.20 (b, 4H, CH₂), 0.25 (b, 2H, CH₂), 1.33 (s, 6H, CH₃), 1.42 (s, 6H, CH₃), 1.96 (s, 6H, CH₃), 1.97 (s, 6H, CH₃), 2.88 (2d, 4H, *J* = 8.9 Hz, CH-CO), 3.05 (m, 4H, OCH₂), 3.50 (m, 4H, OCH₂), 4.36 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz, CHCH-CO), 4.44 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz, CHCH-CO), 8.85 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, Hβ), 8.94 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, Hβ), 9.14 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, Hβ), 9.28 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, Hβ).

H₂BCP-8'

C₆₀H₇₄N₄O₈ (M : 979.25) , MS (ES) *m/z* 979.5 (MH⁺);

R_f = 0,19 dans CH₂Cl₂/EtOH 98:2, m = 20 mg

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max}/nm 426 (Soret), 525, 560, 605, 663;

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) de l'atropoisomère principal αααα' δ : - 2.88 (b, 2H, NH). -1.81 (b, 2H, CH₂), -1.59 (b, 1H, CH₂), -1.53 (b, 1H, CH₂), -1.42 (b, 1H, CH₂), -1.34 (b, 1H, CH₂), -1.08 (b, 1H, CH₂), -0.83 (b, 1H, CH₂), -0.74 (b, 1H, CH₂), -0.46 (b, 1H, CH₂), -0.23 (b, 1H, CH₂), -0.06 (b, 1H, CH₂), entre 0.8 et 2.1 (b, 12H, CH₂ bride), 1.20 (s, 3H, CH₃), 1.24 (s, 3H, CH₃), 1.31 (s, 3H, CH₃), 1.85 (s, 3H, CH₃), 1.88 (s, 3H, CH₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.60 (m, 1H, OCH₂), 2.79 (d, 1H, *J* = 8.9 Hz, CH-CO), 2.80 (d, 1H, *J* = 8.9 Hz, CH-CO), 2.83 (d, 1H, *J* = 8.9 Hz, CH-CO), 3.00 (d, 1H, *J* = 5.8 Hz, CH-CO), 3.40 (m, 2H, OCH₂), 3.75 (m, 2H, OCH₂), 3.95 (d, 1H, *J* = 8.9 Hz, CHCH-CO), 4.06 (d, 1H, *J* = 8.9 Hz, CHCH-CO), 4.19 (d, 1H, *J* = 8.9 Hz, CHCH-CO),

4.30 (m, 1H, OCH₂), 4.64 (d, 1H, $J = 5.8$ Hz, CHCH-CO), 4.91 (m, 2H, OCH₂), 8.39 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 8.55 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 8.68 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 8.75 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 8.87 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 9.03 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 9.10 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 9.23 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β).

H₂BCP-9

C₆₂H₇₈N₄O₈ (M : 1007.30). MS (ES) m/z 1007.70 (MH⁺)

R_f = 0.25 dans CH₂Cl₂/EtOH 98:2, m = 120 mg

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{\max} /nm 429 (Soret), 528, 565, 605, 662;

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ δ : -1.63 (b, 2H, NH), 0.79 (s, 12H, CH₃), 1.81 (s large, 28H, CH₂ bride), 1.96 (s, 12H, CH₃), 2.82 (d, 4H, $J = 8.9$ Hz, CH-CO), 3.80 (m, 4H, OCH₂), 3.96 (m, 4H, OCH₂), 4.85 (d, 4H, $J = 8.9$ Hz, CHCH-CO), 9.16 et 9.17 (2s, 8H, H β).

H₂BCP-9'

C₆₂H₇₈N₄O₈ (M : 1007.30). MS (ES) m/z 1007.70 (MH⁺)

R_f = 0.30 dans CH₂Cl₂/EtOH 98:2, m = 40 mg

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{\max} /nm 429 (Soret), 528, 564, 605, 661;

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta'$ δ : -1.68 (b, 2H, NH), 0.77 (s, 6H, CH₃), 0.82 (s, 6H, CH₃), 1.72 and 1.79 (2s larges, 14H, CH₂ bride), 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.98 and 2.03 (2s larges, 14H, CH₂ brides), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.74 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz, CH-CO), 2.81 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz, CH-CO), 2.82 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz, CH-CO), 2.84 (d, 1H, $J = 5.8$ Hz, CH-CO), 3.39 (m, 1H, OCH₂), 3.47 (m, 1H, OCH₂), 3.89 (t, 1H, $J = 11$ Hz, OCH₂), 3.99 (t, 1H, $J = 11$ Hz, OCH₂), 3.76 (m, 1H, OCH₂), 3.80 (m, 1H, OCH₂), 4.42 (m, 1H, OCH₂), 4.62 (m, 1H, OCH₂), 4.79 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz, CHCH-CO), 4.83 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz, CHCH-CO), 4.91 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz, CHCH-CO), 4.98 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz, CHCH-CO), 9.04 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 9.13 (s large, 3H, H β), 9.14 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 9.17 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 9.39 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 9.45 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β).

➤ Synthèse des complexes de nickel NiBCP-n

20 mg de base libre sont dissous dans 10 mL dichlorométhane (1éq) et 95 mg de chlorure de nickel(II) hexahydraté (20 éq) sont dissous dans 10 mL d'éthanol. On agite à reflux pendant

24h. Le mélange est ensuite évaporé à sec, repris au dichlorométhane et filtré sur célite. Le filtrat est évaporé à sec et chromatographié sur colonne ou plaque préparative de silice éluee au CH₂Cl₂. Le rendement de la métallation est environ de 95 %.

NiBCP-8

C₆₀H₇₂N₄O₈Ni (M : 1035.94). MS (ES) *m/z* 1034.4 (MH⁺) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} /nm 428 (Soret), 546, 584;

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) du conformère $\alpha\beta\alpha\beta$ δ : 0.65 (s, 12H, CH₃), 1.82 (12H, CH₃), 1.74 et 1.84 (s larges, 24H, CH₂ bride), 2.64 (d, 4H, *J* = 9.3 Hz, CH-CO), 3.73 (m, 4H, OCH₂), 3.93 (m, 4H, OCH₂), 4.57 (d, 4H, *J* = 9.3 Hz, CHCH-CO), 8.94 et 8.96 (2s, 8H, H β).

NiBCP-8'

C₆₀H₇₂N₄O₈Ni (M : 1035.94). MS (ES) *m/z* 1034.4 (MH⁺) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} /nm 427 (Soret), 548, 582 ;

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta'$ δ : 0.69 (s, 6H, CH₃), 0.77 (s, 6H, CH₃), 1.66 et 1.82 (2s larges, 14H, CH₂ bride), 1.80 (s, 3H, CH₃), 1.85 (s, 3H, CH₃), 1.87 (s, 3H, CH₃), 1.90 (s, 3H, CH₃), 1.93 and 2.17 (2s larges, 14H, CH₂ bride), 2.58 (d, 1H, *J* = 9.3 Hz, CH-CO), 2.68 (d, 1H, *J* = 9.3 Hz, CH-CO), 2.71 (d, 1H, *J* = 9.3 Hz, CH-CO), 2.78 (d, 1H, *J* = 5.8 Hz, CH-CO), 3.45 (m, 2H, OCH₂), 3.74 (d, 1H, *J* = 11 Hz, OCH₂), 3.81 (d, 1H, *J* = 11 Hz, OCH₂), 3.99 (t, 1H, *J* = 11 Hz, OCH₂), 4.18 (t, 1H, *J* = 11 Hz, OCH₂), 4.29 (m, 1H, OCH₂), 4.53 (d, 1H, *J* = 5.8 Hz, CHCH-CO), 4.58 (d, 1H, *J* = 9.3 Hz, CHCH-CO), 4.60 (d, 1H, *J* = 9.3 Hz, CHCH-CO), 4.73 (d, 1H, *J* = 9.3 Hz, CHCH-CO), 4.87 (m, 1H, OCH₂), 8.98 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, H β), 8.99 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, H β), 9.00 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, H β), 9.01 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, H β), 9.04 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, H β), 9.05 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, H β), 9.23 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, H β), 9.25 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, H β).

NiBCP-9

C₆₂H₇₆N₄O₈Ni (M : 1063.99). MS (ES) *m/z* 1062.5 (MH⁺) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} /nm 428 (Soret), 551, 581 ;

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ δ : 0.67 (s, 12H, CH₃), 1.76 et 1.90 (2s larges, 28H, CH₂ bride), 2.66 (d, 4H, *J* = 9.3 Hz, CH-CO), 3.76 (m, 4H, OCH₂), 3.96 (m, 4H, OCH), 4.60 (d, 4H, *J* = 9.3 Hz, CHCH-CO), 8.96 et 8.97 (2s, 8H, H β).

NiBCP-9'

C₆₂H₇₆N₄O₈Ni (M : 1063.99). MS (ES) m/z 1062.5 (MH⁺) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} /nm 428 (Soret), 549, 585 ;

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta'$ δ : 0.67 (s, 6H, CH₃), 0.68 (s, 6H, CH₃), 1.69 et 1.75 (2s larges, 14H, CH₂ bride), 1.81 (s, 3H, CH₃), 1.84 (s, 3H, CH₃), 1.85 (s, 3H, CH₃), 1.86 et 1.92 (2s larges, 14H, CH₂ bride), 1.91 (s, 3H, CH₃), 2.49 (d, 1H, J = 5.8 Hz, CH-CO), 2.58 (d, 1H, J = 9.3 Hz, CH-CO), 2.66 (d, 1H, J = 9.3 Hz, CH-CO), 2.69 (d, 1H, J = 9.3 Hz, CH-CO), 3.35 (m, 2H, OCH₂), 3.72 (m, 1H, OCH₂), 3.83 (m, 2H, OCH₂), 4.00 (m, 1H, OCH₂), 4.37 (m, 1H, OCH₂), 4.56 (d, 1H, J = 9.3 Hz, CHCH-CO), 4.60 (d, 1H, J = 9.3 Hz, CHCH-CO), 4.63 (m, 1H, OCH₂), 4.65 (d, 1H, J = 9.3 Hz, CHCH-CO), 4.77 (d, 1H, J = 5.8 Hz, CHCH-CO), 8.93 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H β), 8.95 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H β), 8.98 (s large, 3H, H β), 8.99 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H β), 9.18 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H β), 9.24 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H β).

➤ Synthèse des complexes de zinc ZnBCP-n

20 mg de base libre sont dissous dans 10 mL dichlorométhane (1éq) et 90 mg d'acétate de zinc dihydraté (20 éq) sont dissous dans 10 mL d'éthanol. On agite à reflux pendant 24h. Le mélange est ensuite évaporé à sec, repris au dichlorométhane et filtré sur célite. Le filtrat est évaporé à sec et chromatographié sur colonne ou plaque préparative de silice éluee au CH₂Cl₂/EtOH 98:2. Le rendement de la métallation est environ de 90 %.

ZnBCP-8

C₆₀H₇₂N₄O₈Zn (M : 1042.89). MS (ES) m/z 1040.5 (MH⁺) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} /nm 428 (Soret), 562, 599;

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) du conformère principal $\alpha\alpha\alpha\alpha$ δ : -1.52 (b, 2H, CH₂), -1.32 (b, 2H, CH₂), -1.06 (b, 4H, CH₂), -0.94 (b, 6H, CH₂), , -0.80 (b, 4H, CH₂), -0.49 (b, 2H, CH₂), , -0.38 (b, 2H, CH₂), 0.02 (b, 2H, CH₂), 1.02 (s, 6H, CH₃), 1.12 (s, 6H, CH₃), 1.91 (s, 6H, CH₃), 1.95 (s, 6H, CH₃), 2.57 (m, 2H, OCH₂), 2.71 (d, 2H, J = 9.2 Hz, CH-CO), 2.76 (d, 2H, J = 9.2 Hz, CH-CO), 2.78 (m, 2H, OCH₂), 3.24 (m, 2H, OCH₂), 3.29 (m, 2H, OCH₂), 3.88 (d, 2H, J = 9.2 Hz, CHCH-CO), 3.95 (d, 2H, J = 9.2 Hz, CHCH-CO), 8.33 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H β), 8.59 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H β), 8.63 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H β), 8.96 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H β).

ZnBCP-8'

C₆₀H₇₂N₄O₈Zn (M : 1042.89). MS (ES) *m/z* 1040.5 (MH⁺) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max}/nm 430 (Soret), 561, 599;

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) de l'atropoisomère principal αααα' δ : - 2.00 (b, 1H, CH₂), -1.89 (b, 2H, CH₂), -1.70 (b, 2H, CH₂), -1.53 (b, 1H, CH₂), -1.32 (b, 1H, CH₂), -0.95 (b, 2H, CH₂), -0.83 (b, 1H, CH₂), -0.52 (b, 1H, CH₂), -0.23 (b, 1H, CH₂), entre 0.7 et 2.1 (b, 12H, CH₂ bride), 0.56 (s, 3H, CH₃), 0.77 (s, 3H, CH₃), 0.88 (s, 3H, CH₃), 0.98 (s, 3H, CH₃), 1.23 (s, 3H, CH₃), 1.74 (s, 3H, CH₃), 1.87 (s, 6H, CH₃), 2.30 (m, 2H, OCH₂), 2.53 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, CH-CO), 2.58 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, CH-CO), 2.77 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz, CH-CO), 2.78 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, CH-CO), 3.18 (m, 2H, OCH₂), 3.37 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, CHCH-CO), 3.60 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, CHCH-CO), 3.61 (m, 1H, OCH₂), 3.83 (m, 1H, OCH₂), 3.90 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, CHCH-CO), 4.27 (m, 2H, OCH₂), 4.37 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz, CHCH-CO), 4.96 (m, 1H, OCH₂), 7.55 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, Hβ), 7.91 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, Hβ), 8.06 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, Hβ), 8.25 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, Hβ), 8.35 (d, 1H, *J* = 4.87 Hz, Hβ), 8.70 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, Hβ), 9.10 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, Hβ), 9.17 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, Hβ).

ZnBCP-9

C₆₂H₇₆N₄O₈Zn (M : 1070.69). MS (ES) *m/z* 1068.6 (MH⁺) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max}/nm 432 (Soret), 567, 604 ;

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) de l'atropoisomère αβαβ δ : 0.72 (s, 12H, CH₃), 1.80 (large s, 28H, CH₂ bride), 1.95 (s, 12H, CH₃), 2.81 (d, 4H, *J* = 9.2 Hz, CH-CO), 3.74 (m, 4H, OCH₂), 3.92 (m, 4H, OCH), 4.90 (d, 4H, *J* = 9.2 Hz, CHCH-CO), 9.23 and 9.24 (2s, 8H, Hβ).

ZnBCP-9'

C₆₂H₇₆N₄O₈Zn (M : 1070.69). MS (ES) *m/z* 1068.6 (MH⁺) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max}/nm 431 (Soret), 567, 603 ;

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, réf CHCl₃ 7,24 ppm) de l'atropoisomère αβαβ' δ : 0.74 (s, 6H, CH₃), 0.76 (s, 6H, CH₃), 1.74 et 1.81 (2s larges, 14H, CH₂ bride), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.94 and 2.01 (2s larges, 14H, CH₂ bride), 1.97 et 1.98 (s, 6H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.75 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, CH-CO), 2.84 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, CH-CO), 2.85 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, CH-CO), 2.89 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz, CH-CO), 3.36 (m, 1H, OCH₂), 3.53 (m, 1H, OCH₂), 3.75 (m, 1H, OCH₂), 3.79 (m, 1H, OCH₂), 3.87 (m, 1H, OCH₂), 3.97 (m, 1H, OCH₂), 4.61 (m, 1H, OCH₂), 4.63

(m, 1H, OCH₂), 4.90 (d, 1H, $J = 9.2$ Hz, CHCH-CO), 4.91 (d, 1H, $J = 9.2$ Hz, CHCH-CO), 5.00 (d, 1H, $J = 9.2$ Hz, CHCH-CO), 5.08 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz, CHCH-CO), 9.17 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 9.25 (s large, 2H, H β), 9.26 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 9.28 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 9.30 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 9.49 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β), 9.59 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz, H β).

RÉFÉRENCES

¹ Gazeau, S. Thèse UJF Grenoble 1, **2001**

² Ortiz de montellano, P. R. ; Dinizo, S. E. *J. Org. Chem.* **1978**, 43(22), 4323-4328.

³ Medforth, C., *The Porphyrin Handbook* Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**; Vol. 5, . 2000, pp 61-62

⁴ Kessler, H. *Angew. Chem. internat. Edit.* **1970**, 9(3), 219-235.

⁵ Crossley, M. J. ; Field, L. D. ; Harding, M. M. ; Sternhell, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 105, 335-2341.

⁶ Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Marchon, J.C. *Chem. Commun.* **2001**, 1644-1645.

Chapitre III

Étude des équilibres conformationnels en solution de ZnBCP-8 et H₂BCP-8

III.1. RMN de ZnBCP-8 et H₂BCP-8 dans différents solvants deutérés, à différentes concentrations

Pour les porphyrines ZnBCP-8 et H₂BCP-8, nous avons observé que, dans le chloroforme deutéré (solvant usuel d'analyse), les déplacements chimiques des signaux attribués à l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha$ variaient de façon importante suivant les conditions d'analyse. Par ailleurs, nous avons constaté pour H₂BCP-8 (paragraphe II.2.1) que le spectre RMN présentait des variations importantes lorsque l'on changeait le solvant d'analyse. Nous avons donc souhaité caractériser de façon systématique H₂BCP-8 et ZnBCP-8 par RMN ¹H en faisant varier deux paramètres :

- la nature du solvant deutéré
 - Chloroforme CDCl₃
 - Dichlorométhane CD₂Cl₂
 - Benzène C₆D₆
 - Toluène C₆D₅CD₃
 - Nitrobenzène C₆D₅NO₂
- la concentration de l'échantillon
 - C₁ = 16 mg/ml
 - C₂ = 8 mg/ml
 - C₃ = 4 mg/ml

Cette série d'expériences a été conduite à température ambiante (T = 25°C).

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les multiplicités des protons, en particulier des protons β -pyrroliques, permettent de distinguer les différents atropoisomères des chiroporphyrines bridées. Nous avons choisi de mettre l'accent sur les protons β -pyrroliques afin d'étudier les équilibres atropoisomériques mis en jeu.

Les attributions ont été réalisées en corrélant plusieurs informations apportées par les spectres de RMN 1D et de RMN 2D COSY. Les spectres 2D COSY ont été réalisés pour ZnBCP-8 et H₂BCP-8 dans le chloroforme ainsi que pour ZnBCP-8 dans le benzène. Les données analysées nous ont aidé pour l'attribution des spectres de ZnBCP-8 et de H₂BCP-8 dans les autres solvants pour lesquels l'analyse n'a pas été aussi approfondie.

Nous avons également comparé les spectres de H₂BCP-8 et H₂BCP-9 dans les différents solvants afin de corrélérer les attributions. Comme il est expliqué dans le chapitre II, page 69, les déplacements chimiques des protons β -pyrroliques de $\alpha\beta\alpha\beta$ -H₂BCP-8 et ceux de $\alpha\beta\alpha\beta$ -H₂BCP-9 sont très proches dans tous les solvants sauf dans le chloroforme. Cette observation aide à confirmer l'attribution qui est faite pour les protons β -pyrroliques de $\alpha\beta\alpha\beta$ -H₂BCP-8.

Nous avons bien sûr procédé dans tous les cas à l'intégration des différents signaux des protons β -pyrroliques afin de vérifier que la proportion relative avec les autres signaux attribués au même atropoisomère était cohérente.

Nous avons été en mesure d'attribuer les signaux correspondants aux atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$. Les symboles "*" identifient les doublets des protons β -pyrroliques de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et les "+" signalent les singulets des protons β -pyrroliques de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. Les autres atropoisomères ($\alpha\alpha\beta\alpha$ et $\alpha\alpha\beta\beta$) n'ont pas pu être identifiés.

L'ensemble des spectres RMN ¹H de ZnBCP-8 et H₂BCP-8 ainsi qu'un graphique montrant l'évolution du déplacement chimique des protons β -pyrroliques en fonction de la concentration sont présentés ci-après (Figures III-1 à III-10). Quatre graphiques récapitulatifs sont présentés sur les figures III-13 à III-16.

Nous désignerons par d_i (i = 1 à 4) les quatre doublets des deux systèmes AB caractéristiques de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et par s_i (i = 1 à 2) les deux singulets caractéristiques de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. Les indices vont dans l'ordre croissant des déplacements chimiques donc de droite à gauche sur le spectre RMN.

III.1.1. Dans le chloroforme

La figure III-1a montre les spectres de RMN de ZnBCP-8 dans le chloroforme deutéré lorsque l'on fait varier la concentration en porphyrine de 16 à 4 mg/ml.

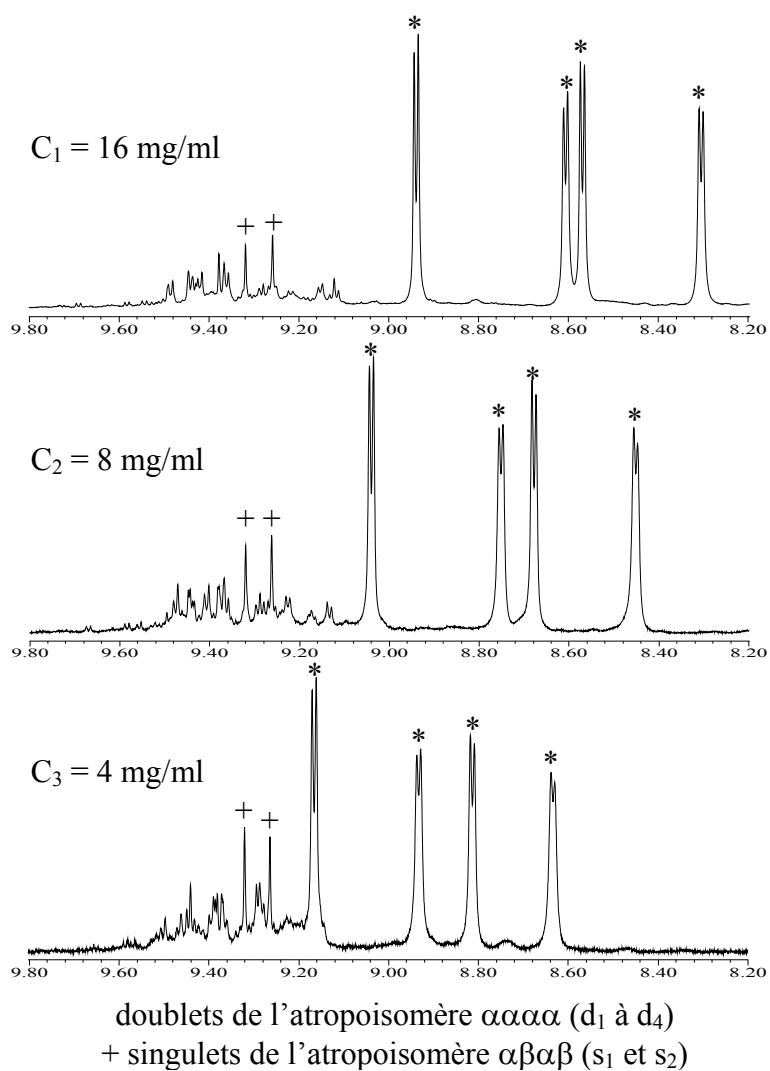


Figure III-1a. RMN ^1H 500 MHz de ZnBCP-8 dans CDCl_3 (8,2-9,8 ppm)
Influence de la concentration

Les valeurs des déplacements chimiques d_i et s_i en fonction de la concentration dans CDCl_3 sont récapitulées sur la figure III-1b.

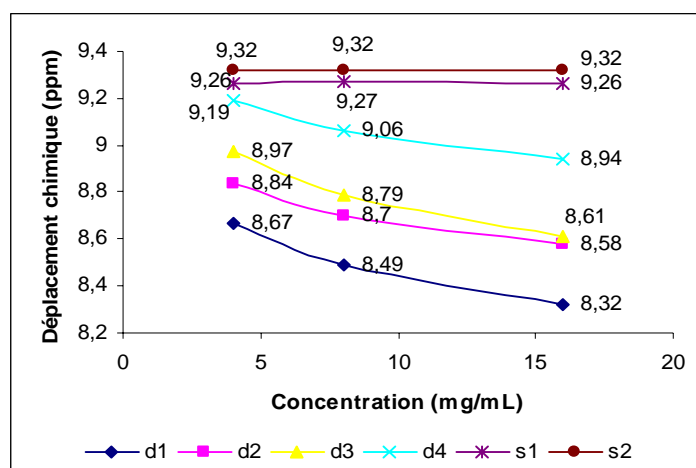


Figure III-1b. Déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ de ZnBCP-8 dans CDCl_3 en fonction de la concentration

Nous avons procédé à la même expérience avec la base libre $\text{H}_2\text{BCP-8}$ et les résultats sont présentés sur les figures III-2a et III-2b.

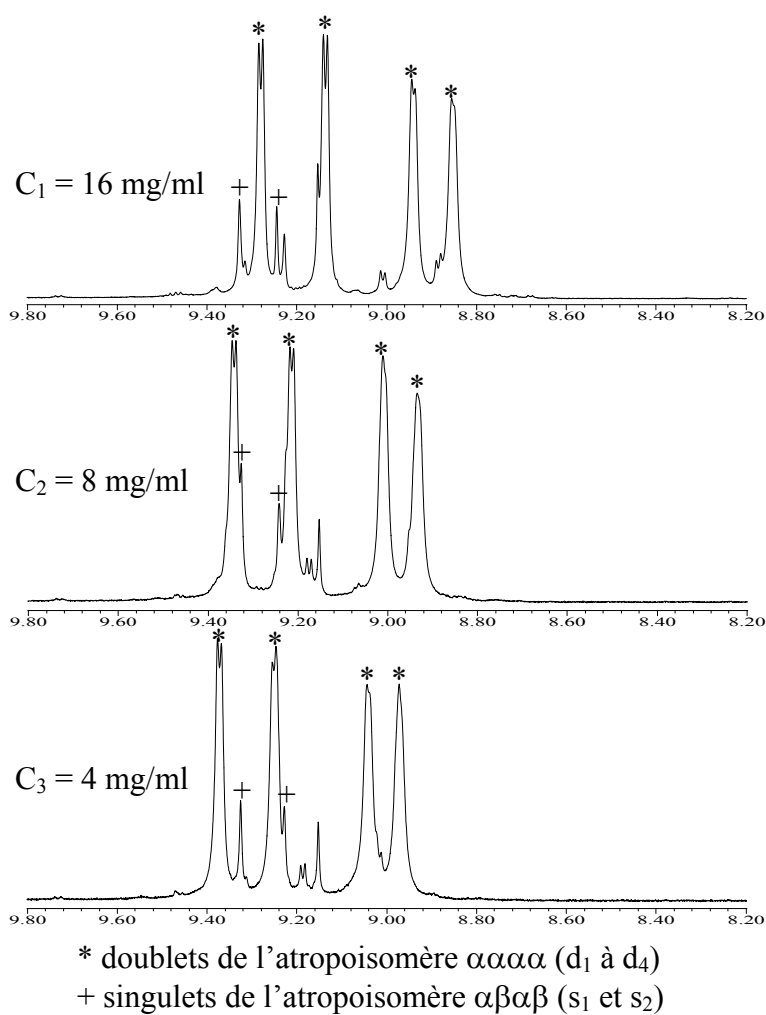


Figure III-2a. RMN ^1H 500 MHz de $\text{H}_2\text{BCP-8}$ dans CDCl_3 (8,2-9,8 ppm)
Influence de la concentration

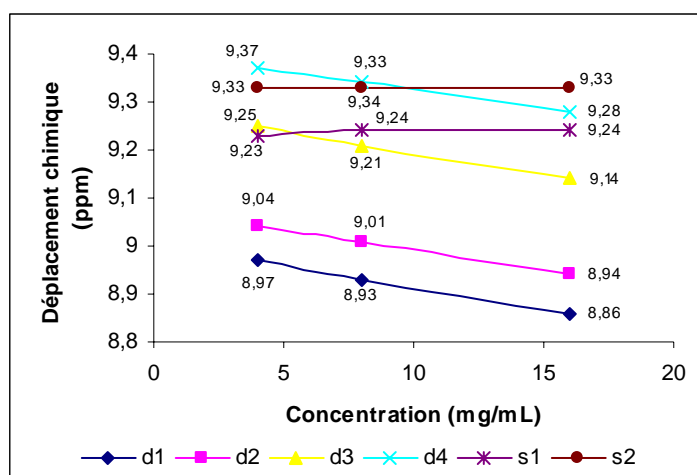


Figure III-2b. Déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha$ de H_2BCP-8 dans $CDCl_3$ en fonction de la concentration

III.1.2. Dans le dichlorométhane

La figure III-3a présente les spectres de RMN 1H de ZnBCP-8 dans le dichlorométhane deutéré lorsque l'on fait varier la concentration en porphyrine de 16 mg/ml à 4 mg/ml.

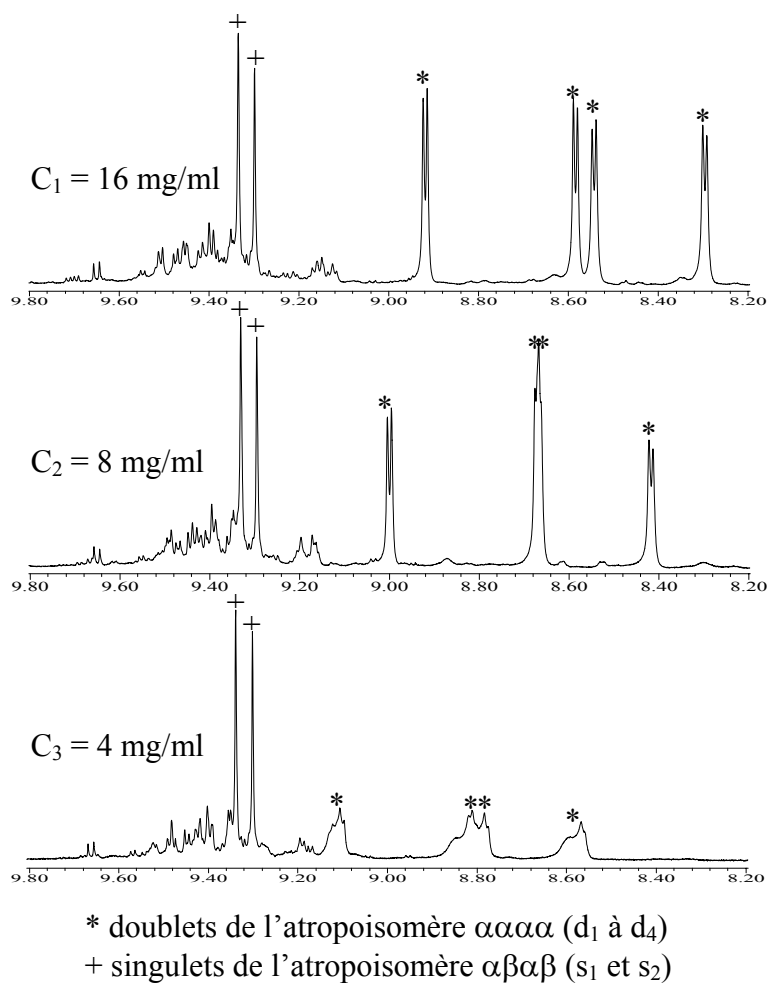


Figure III-3a. RMN 1H 500 MHz de ZnBCP-8 dans CD_2Cl_2 (8,2-9,8 ppm)
Influence de la concentration

Nous observons un élargissement important des signaux de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha$ à la concentration de 4 mg/ml. L'origine de cet effet n'a pas été établie avec certitude. Nous pourrions invoquer la formation d'une espèce pentacoordinée avec l'éthanol résiduel (présent pour stabiliser CD_2Cl_2) qui serait visible à faible concentration.

La figure III-3b montre un récapitulatif des déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ pour ZnBCP-8 dans CD_2Cl_2 .

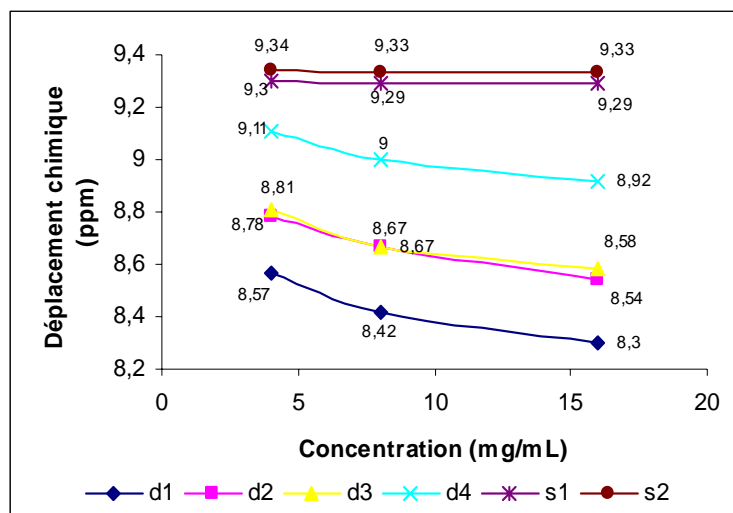


Figure III-3b. Déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ de ZnBCP-8 dans CD_2Cl_2 en fonction de la concentration

Pour $\text{H}_2\text{BCP-8}$ comme pour ZnBCP-8, nous avons fait varier la concentration de 16 à 4 mg/ml dans le dichlorométhane deutéré. Les résultats sont présentés sur la figure III-4a et un récapitulatif des déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ est présenté sur la figure III-4b .

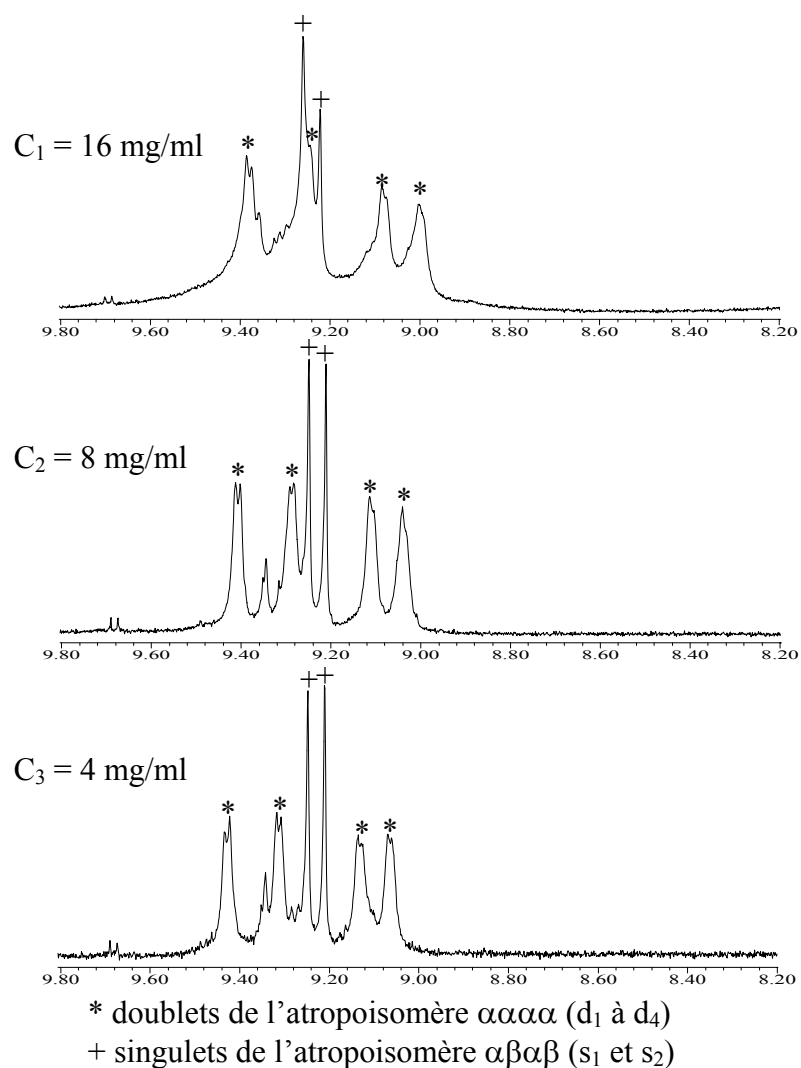


Figure III-4a. RMN ^1H 500 MHz de $\text{H}_2\text{BCP-8}$ dans CD_2Cl_2 (8,2-9,8 ppm)
 Influence de la concentration

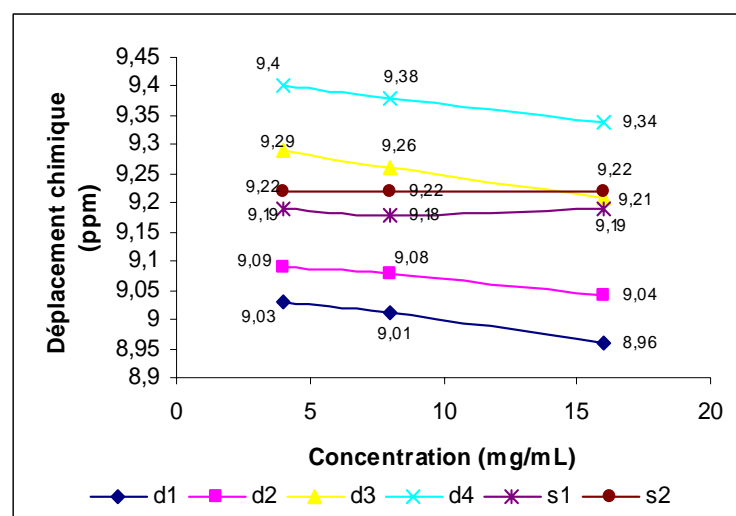


Figure III-4b. Déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha$ de $\text{H}_2\text{BCP-8}$ dans CD_2Cl_2 en fonction de la concentration

III.1.3. Dans le benzène

Les figures III-5a et III-6a présentent les spectres de RMN ^1H de ZnBCP-8 et H₂BCP-8 dans le benzène deutéré lorsque l'on fait varier la concentration en porphyrine de 16 mg/ml à 4 mg/ml.

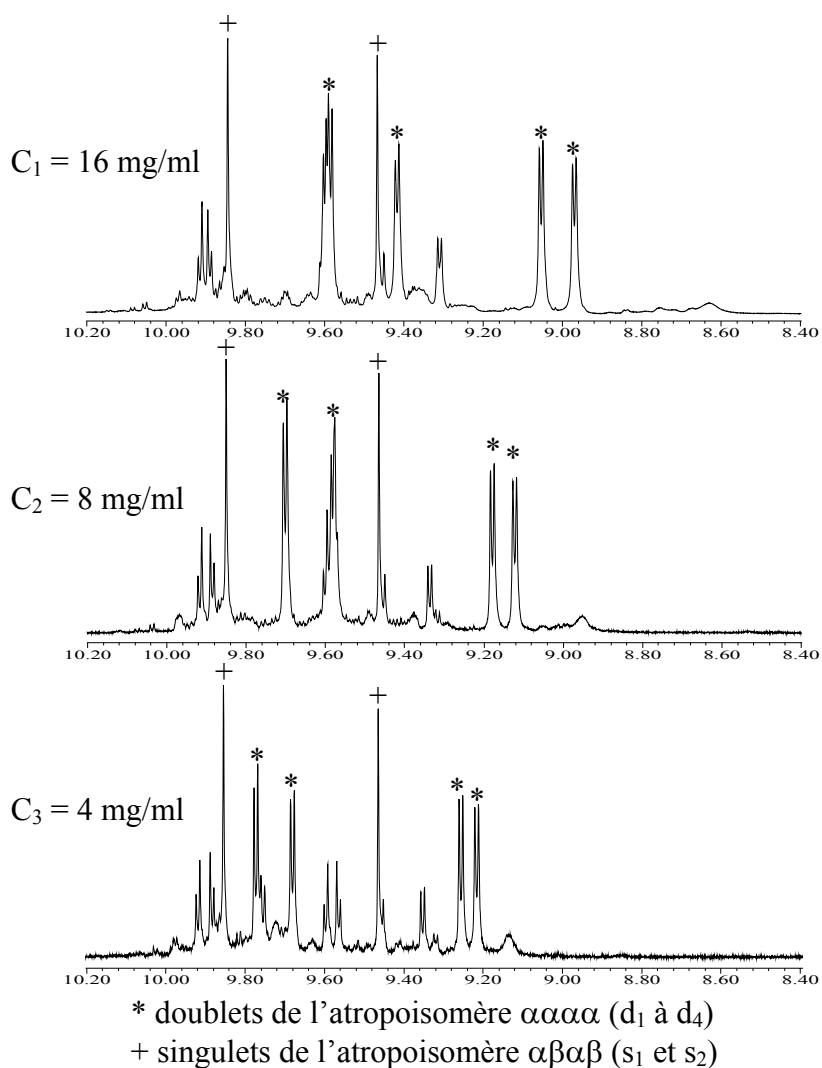


Figure III-5a. RMN ^1H 500 MHz de ZnBCP-8 dans C_6D_6 (8,4-10,2 ppm)
 Influence de la concentration

Les figures III-5b et III-6b montrent un récapitulatif des déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ respectivement pour ZnBCP-8 et H₂BCP-8.

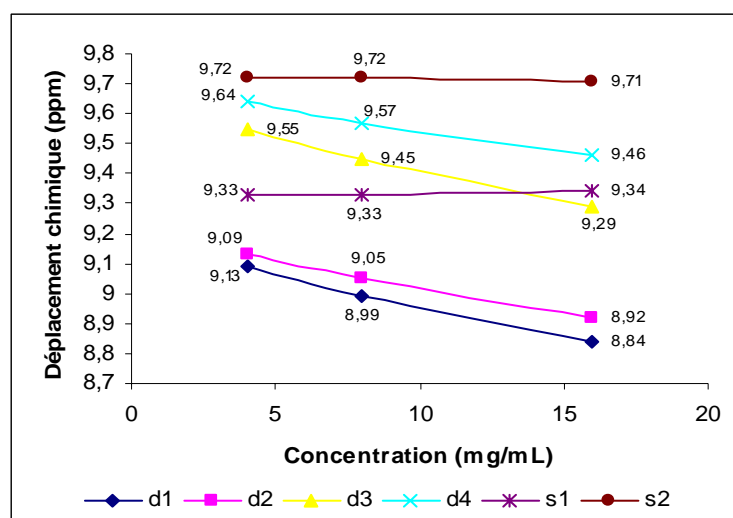


Figure III-5b. Déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ de ZnBCP-8 dans C_6D_6 en fonction de la concentration

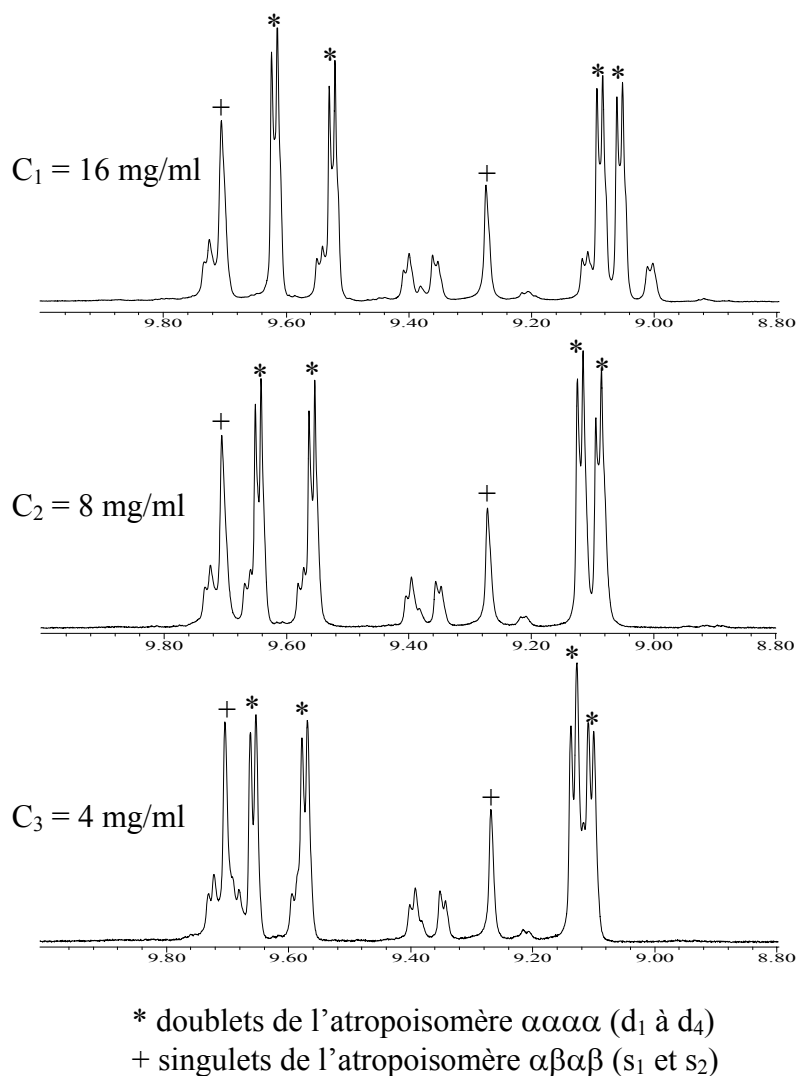


Figure III-6a. RMN 1H 500 MHz de H_2BCP-8 dans C_6D_6 (8,8-10 ppm)
Influence de la concentration

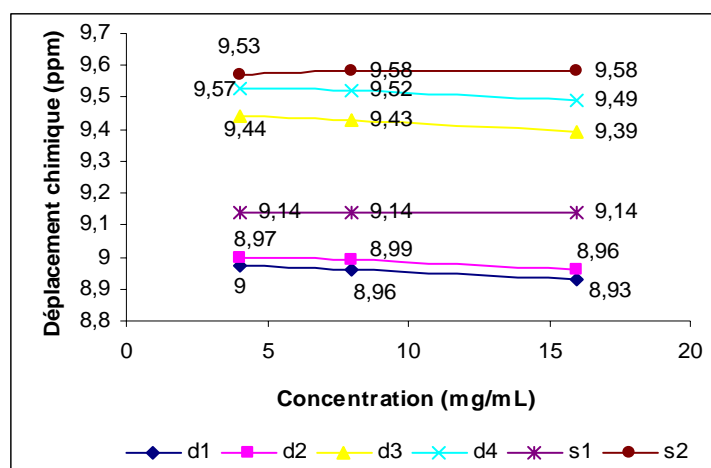


Figure III-6b. Déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ de H_2BCP-8 dans C_6D_6 en fonction de la concentration

III.1.4. Dans le toluène

Les spectres de RMN 1H de ZnBCP-8 dans le toluène deutéré sont présentés sur la figure III-7a. Comme précédemment, la concentration en porphyrine varie entre 16 mg/ml et 4 mg/ml.

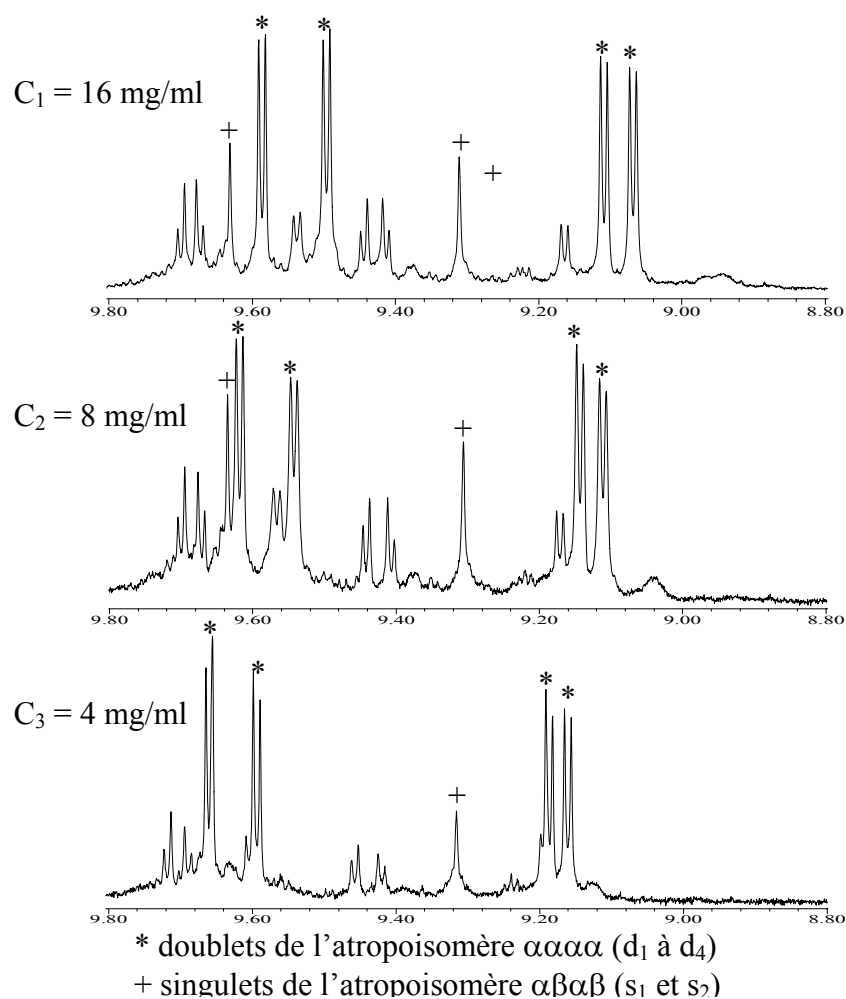


Figure III-7a. RMN 1H 500 MHz de ZnBCP-8 dans $C_6D_5CD_3$ (8,8-9,8 ppm)
Influence de la concentration

La figure III-7b montre l'évolution des déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ pour ZnBCP-8 en fonction de la concentration.

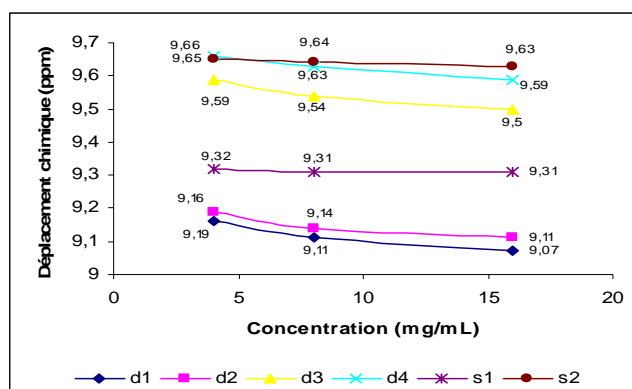


Figure III-7b. Déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ de ZnBCP-8 dans $C_6D_5CD_3$ en fonction de la concentration

Sur la figure III-8a, sont présentés les spectres de RMN 1H de H_2BCP-8 dans le toluène deutéré lorsque l'on fait varier la concentration de l'échantillon.

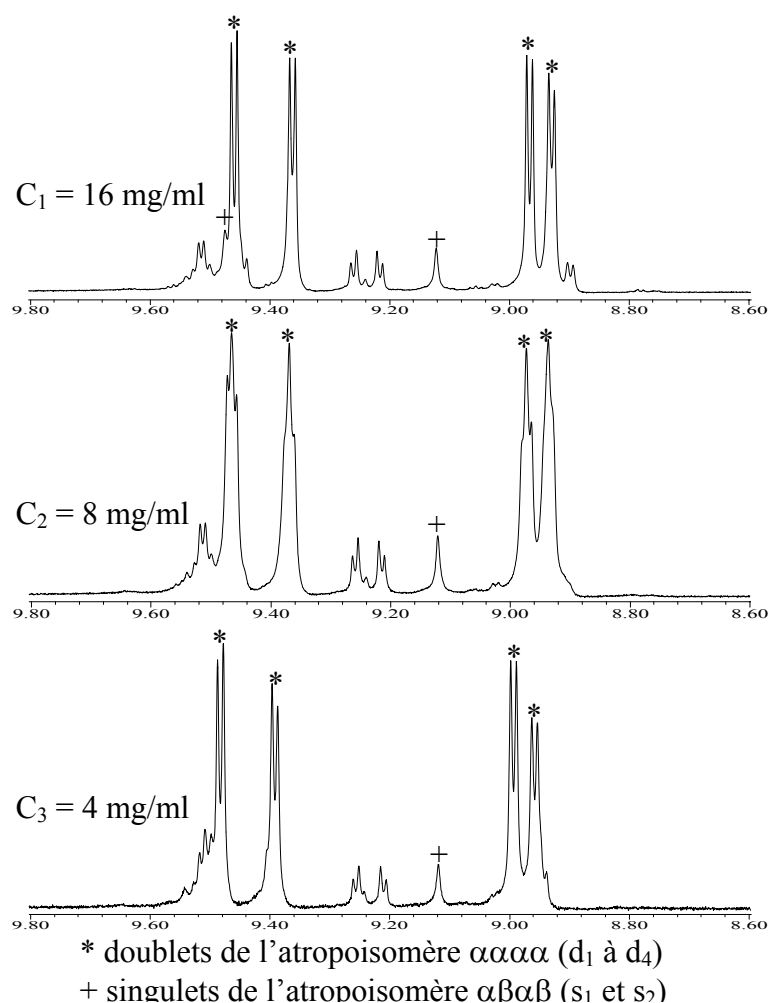


Figure III-8a. RMN 1H 500 MHz de H_2BCP-8 dans $C_6D_5CD_3$ (8,6-9,8 ppm)
 Influence de la concentration

L'évolution des valeurs des déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\beta\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$ de H_2BCP-8 en fonction de la concentration est représentée sur la figure III-8b.

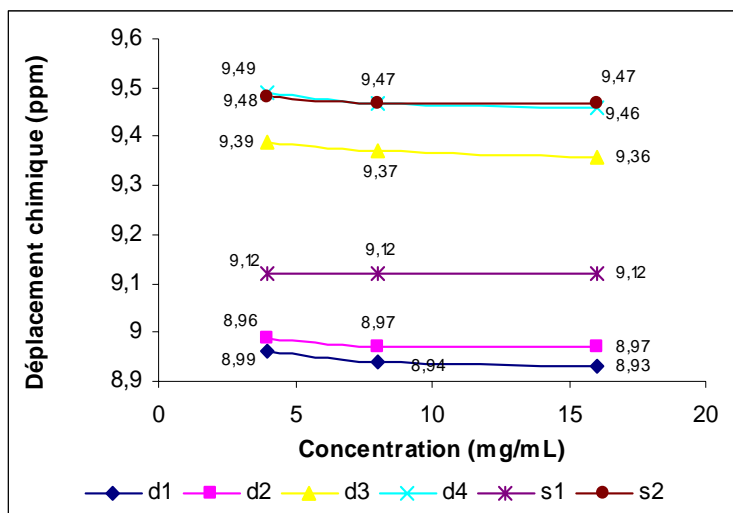


Figure III-8b. Déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ de H_2BCP-8 dans $C_6D_5CD_3$ en fonction de la concentration

III.1.5. Dans le nitrobenzène

La figure III-9a présente les spectres de RMN 1H de $ZnBCP-8$ dans le nitrobenzène deutéré pour des concentrations variant de 16 à 4 mg/ml.

La figure III-9b récapitule les valeurs des déplacements chimiques d_i et s_i pour $ZnBCP-8$ dans le nitrobenzène.

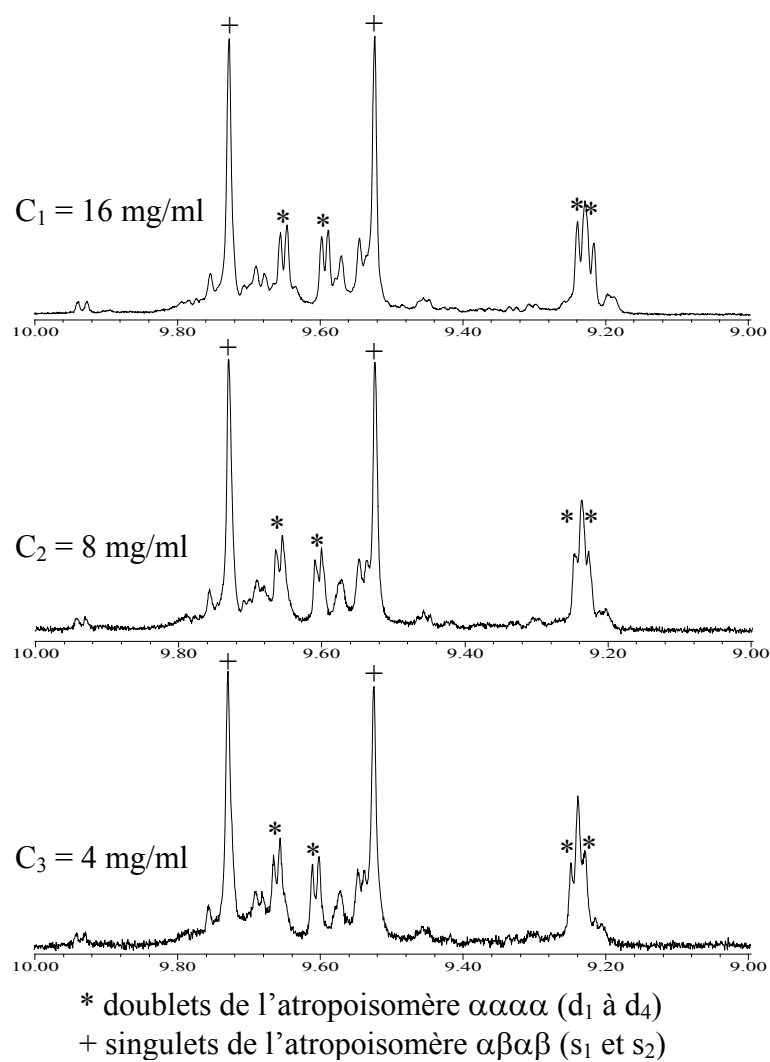


Figure III-9a. RMN 1H 500 MHz de ZnBCP-8 dans $C_6D_5NO_2$ (9-10 ppm)
Influence de la concentration

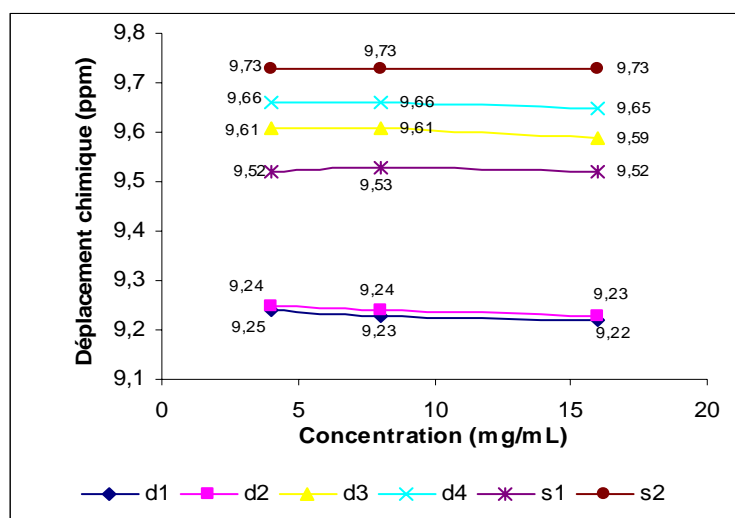


Figure III-9b. Déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ de ZnBCP-8 dans $C_6D_5NO_2$ en fonction de la concentration

Les mêmes expériences ont été conduites pour H₂BCP-8. Les résultats sont présentés sur les figures III-10a et III-10b.

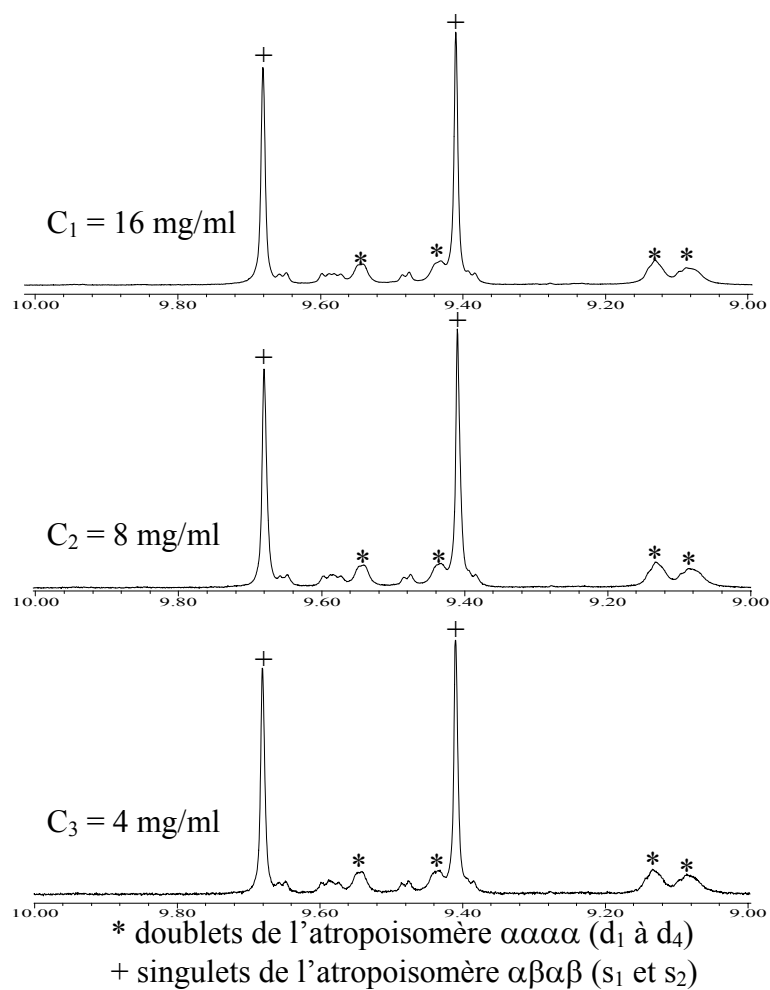


Figure III-10a. RMN ^1H 500 MHz de H₂BCP-8 dans C₆D₅NO₂ (9-10 ppm)
 Influence de la concentration

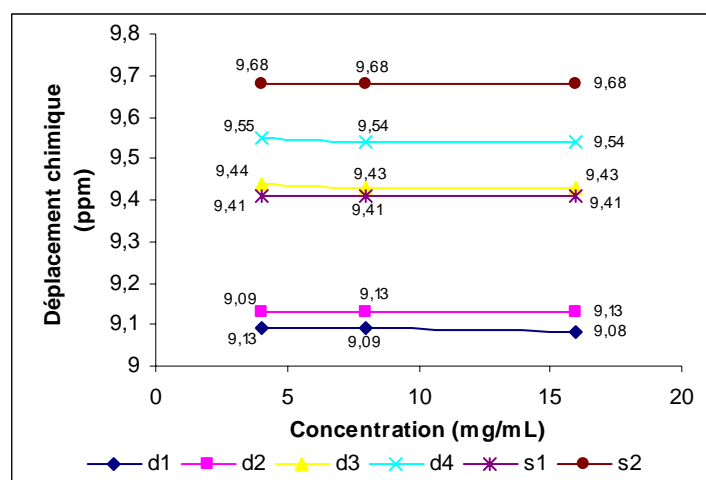


Figure III-10b. Déplacements chimiques des protons β -pyrroliques des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ de H₂BCP-8 dans C₆D₅NO₂ en fonction de la concentration

II.1.6. Bilan

Le chloroforme deutéré est le solvant usuel d'analyse des chiroporphyrines bridées. Dans ce solvant la porphyrine ZnBCP-8 adopte majoritairement la conformation $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (63%). En changeant de solvant les proportions relatives entre les différents atropoisomères varient de façon étonnante. Ainsi lorsque le complexe de zinc est en solution dans le nitrobenzène, nous n'observons que 30 % de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

Remarque

Le calcul des proportions relatives des différents atropoisomères est effectué de la façon suivante :

- % $\alpha\alpha\alpha\alpha$ = (Intégrale des 4 doublets d_i / Intégrale totale des protons β -pyrroliques) $\times 100$
- % $\alpha\beta\alpha\beta$ = (Intégrale des 2 singulets s_i / Intégrale totale des protons β -pyrroliques) $\times 100$
- % ($\alpha\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\beta\alpha$) = 100 - % $\alpha\alpha\alpha\alpha$ - % $\alpha\beta\alpha\beta$

Les proportions relatives des différents atropoisomères de ZnBCP-8 sont récapitulées dans le tableau III-11 et présentées sous forme graphique sur la figure III-14.

Pour ZnBCP-8, dans tous les solvants, nous remarquons que le déplacement chimique des protons β -pyrroliques de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (doublets marqués par *) évolue en fonction de la concentration : plus l'échantillon est dilué, plus les valeurs de d_i sont élevées (les signaux sont décalés vers les champs faibles). En revanche les deux singulets de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ restent aux mêmes déplacements chimiques lorsque la concentration évolue.

Soit Δ , le décalage moyen des doublets de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ entre la concentration C_1 et

la concentration C_3 . On le définit par $\Delta = \frac{\sum_{i=1}^4 (d_i(C_3) - d_i(C_1))}{4}$. Les valeurs de Δ pour

ZnBCP-8 figurent dans le tableau III-11 et sont récapitulées sous forme graphique sur la figure III-13.

Solvant	% $\alpha\beta\alpha\beta$	% $\alpha\alpha\alpha\alpha$	%($\alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta\beta$)	Δ (ppm)
Chloroforme	5	63	32	0.31
Dichlorométhane	18	54	28	0.24
Benzène	12	36	52	0.23
Toluène	8	46	46	0.09
Nitrobenzène	30	30	40	0.02

Tableau III-11. Distribution des différents atropoisomères de ZnBCP-8 suivant le solvant et décalage Δ

Pour H₂BCP-8, les mêmes observations peuvent être formulées quant au déblindage des doublets de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et à la stabilité des singulets de l' $\alpha\beta\alpha\beta$. Toutefois la différence Δ observée est toujours moins importante que dans le cas du complexe de zinc (voir Tableau III-12). La distribution des atropoisomères est présentée sous forme graphique à la figure III-16 et le décalage Δ est récapitulé dans le tableau III-12 et sur la figure III-15.

Solvant	% $\alpha\beta\alpha\beta$	% $\alpha\alpha\alpha\alpha$	%($\alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta\beta$)	Δ (ppm)
Chloroforme	7	85	8	0.10
Dichlorométhane	21	53	28	0.04
Benzène	12	70	18	0.04
Toluène	5	82	13	0.03
Nitrobenzène	60	30	10	0.01

Tableau III-12. Distribution des différents atropoisomères de H₂BCP-8 suivant le solvant et décalage Δ

Pour la base libre, l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ est largement majoritaire dans le chloroforme (85%), le toluène (82 %) et le benzène (70%). Au contraire, dans le nitrobenzène, l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ est favorisé (60%).

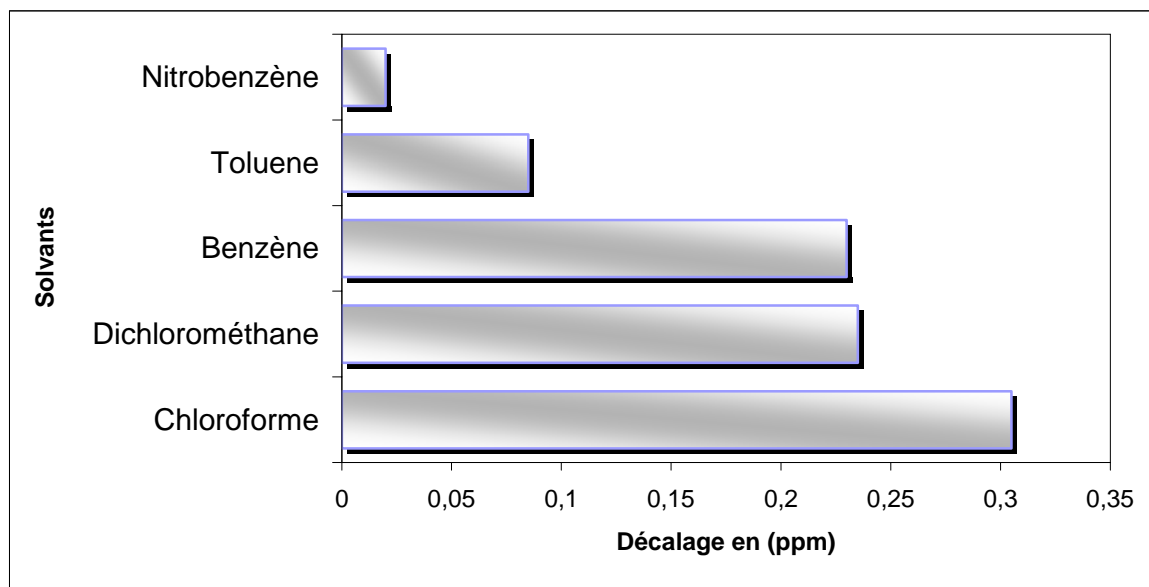


Figure III-13. Δ , décalage moyen des protons β -pyrroliques de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ de ZnBCP-8 lorsque l'on dilue de C_1 à C_3 .

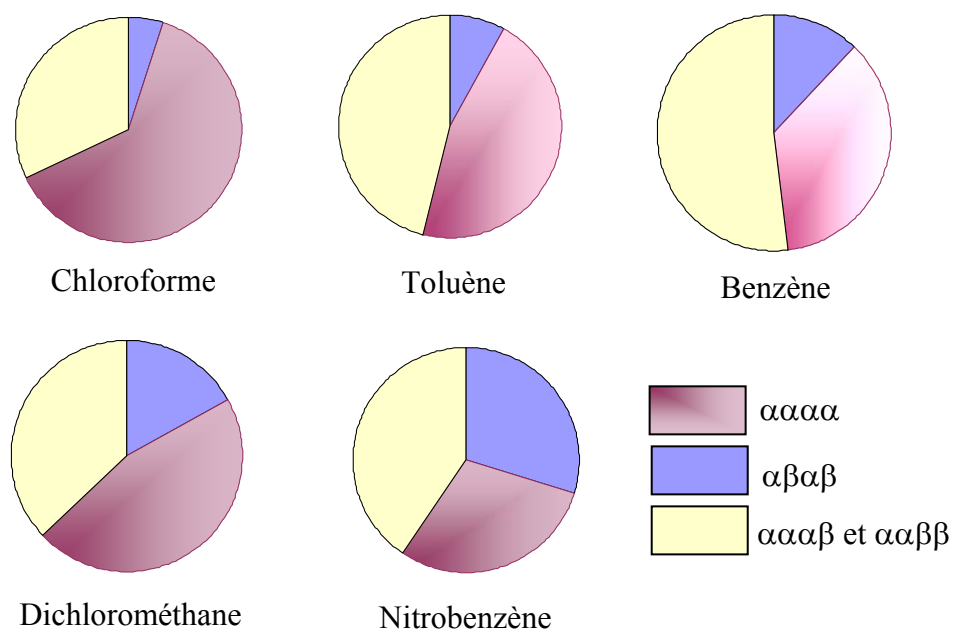


Figure III-14. Distribution des différents atropoisomères de ZnBCP-8 dans les solvants étudiés (Pourcentages calculés après intégration)

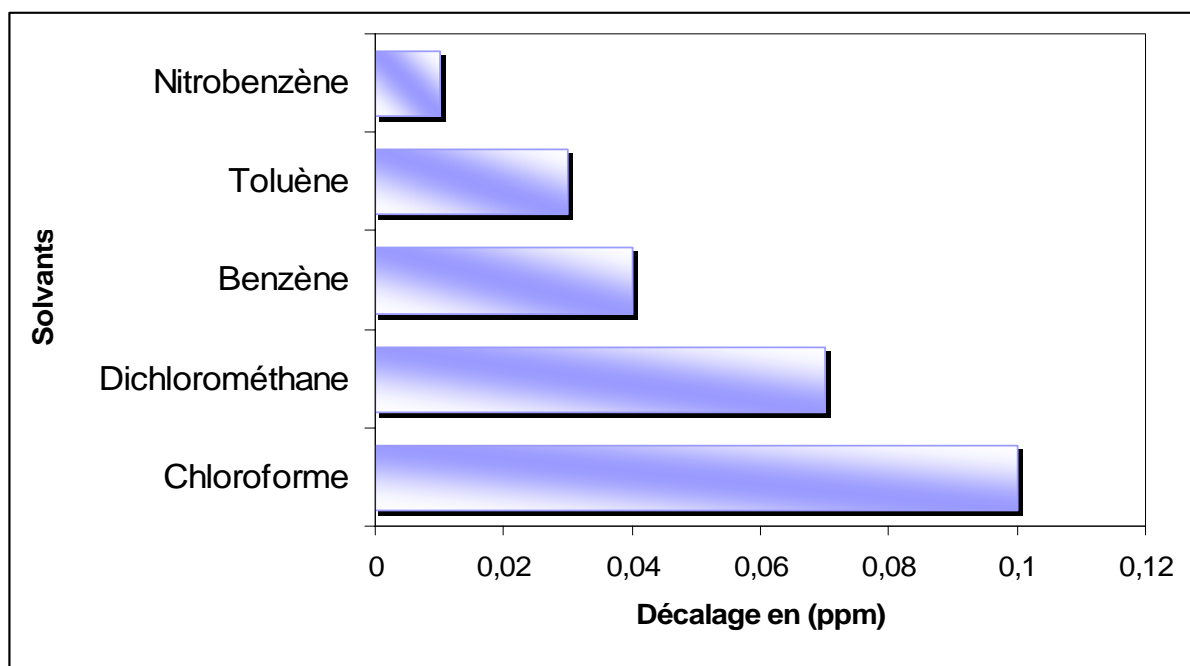


Figure III-15. Δ , décalage moyen des protons β -pyrroliques de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ de H_2BCP-8 lorsque l'on dilue de C_1 à C_3

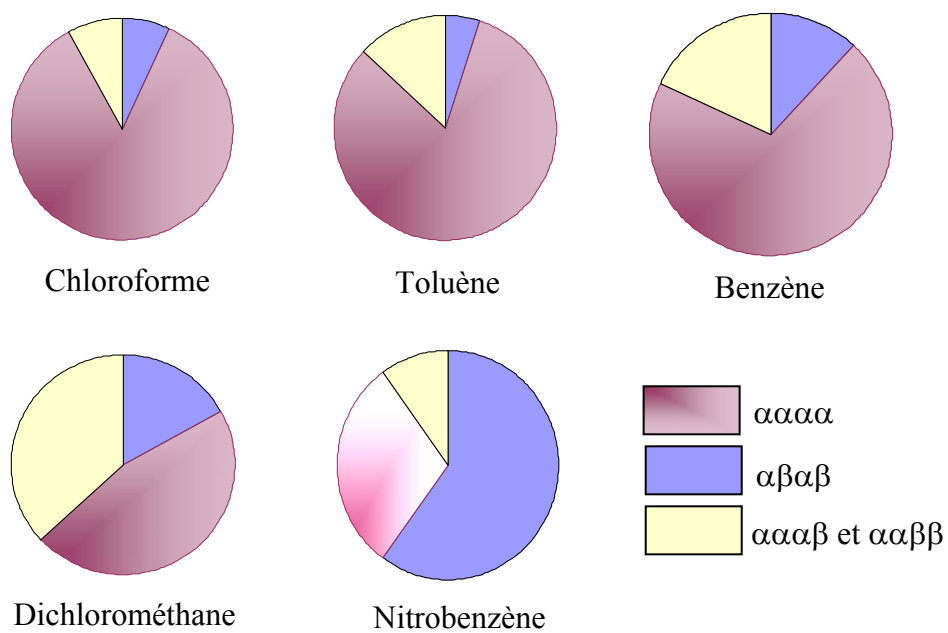


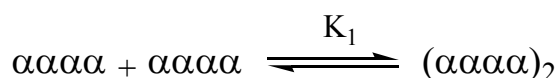
Figure III-16. Distribution des différents atropoisomères de H_2BCP-8 dans les solvants étudiés (Pourcentages calculés après intégration)

III. 1. 7. Interprétation des résultats

Pour H₂BCP-8 et ZnBCP-8, dans tous les solvants, nous observons que les protons β -pyrroliques de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ sont de plus en plus déblindés lorsque la concentration diminue.

Un phénomène analogue a pu être observé précédemment par Abraham et coll.¹ lors d'une étude par RMN ¹H de tétraméthylestercoporphyrines. Les auteurs avaient alors observé que dans le chloroforme deutéré les déplacements chimiques des protons *méso* et β -méthyle variaient en fonction de la concentration : les signaux se déplaçaient à champ faible avec la dilution. Ils ont pu interpréter ces résultats quantitativement en termes d'équilibres monomères-dimères. Sanders et coll. ont par ailleurs observé que les porphyrines ont tendance à former des dimères en solution en s'associant deux à deux par interactions π - π ².

Dans le cas de ZnBCP-8 et H₂BCP-8, nous pouvons par conséquent également proposer d'interpréter le déblindage des protons β -pyrroliques avec la dilution en terme d'équilibres monomères-dimères.



Avec K_1 la constante de formation du dimère définie comme suit

$$K_1 = \frac{[(\alpha\alpha\alpha\alpha)_2]}{[\alpha\alpha\alpha\alpha]^2}$$

Ces dimères sont d'ailleurs présents dans le cristal de ZnBCP-8 dont la structure par diffraction des rayons X a été obtenue antérieurement³. Il s'avère en fait que les molécules ZnBCP-8 dont une représentation individuelle est illustrée sur la figure II-22, page 77, s'associent au sein du cristal en dimères π - π dont une illustration est représentée sur la figure III-17.

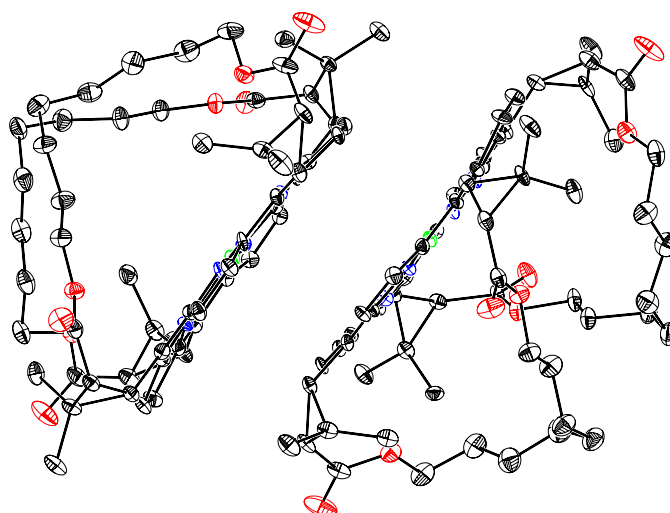


Figure III-17. Structure RX de ZnBCP-8, Conformation $\alpha\alpha\alpha$: Deux molécules dans une maille

Dans ces dimères les deux cœurs porphyriniques sont quasiment parallèles et leurs centres sont légèrement décalés de sorte que les protons situés à la périphérie de l'une des deux porphyrines se retrouvent à proximité immédiate du centre de l'autre porphyrine comme le montre la figure III-18 où les brides des porphyrines ont été omises pour plus de clarté.

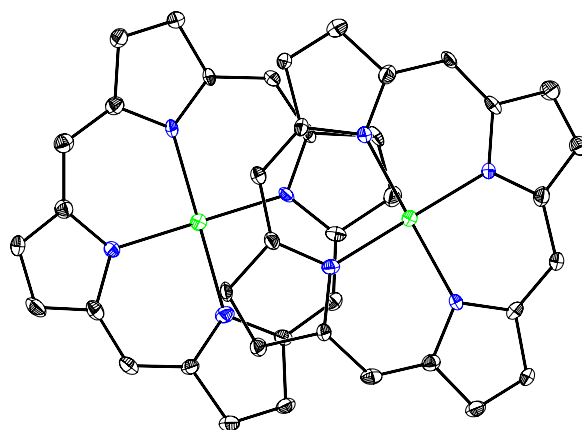


Figure III-18. Position relative des cœurs porphyriniques dans un dimère de ZnBCP-8

En solution, nous ne distinguons pas de signaux séparés pour les monomères et les dimères. Nous pouvons donc penser que l'agrégation est dynamique et que les échanges sont probablement très rapides à l'échelle de temps de la RMN. Ainsi pour tous les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$, nous n'observons qu'un seul signal plus ou moins blindé qui serait la moyenne des résonances de l'ensemble des composés $\alpha\alpha\alpha$ (engagés dans un dimère ou pas).

Lorsque l'échantillon est dilué, nous observons que les signaux sont moins blindés : ils résonnent à des champs plus faibles⁴. Il est raisonnable de penser qu'une porphyrine engagée dans un dimère va être soumise à l'influence du courant de cycle de sa voisine. Les protons β -pyrroliques seront donc plus blindés que dans le monomère. Nous proposons donc d'expliquer le décalage vers les champs faibles des signaux par le fait que lorsque la concentration en porphyrine diminue, la concentration en dimères diminue également. Moins il existe de dimères en solution, moins le signal moyen est blindé.

Nous avons souhaité calculer la constante d'association K_1 pour ZnBCP-8 dans le chloroforme. Pour cela, nous avons mesuré les déplacements chimiques des doublets de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ de ZnBCP-8 à 12 concentrations différentes. Ces concentrations sont comprises entre 4 et 22 mg/ml, c'est-à-dire environ entre 4 et 22 mM (il s'agit de la concentration totale en porphyrine). Nous avons ensuite tracé l'évolution de ces déplacements chimiques d_i en fonction de la concentration totale en atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (ie environ 60% de la concentration totale de tous les atropoisomères) que nous désignerons par « a ». La concentration totale en atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ « a » tient compte à la fois de la concentration en monomères et de la concentration en dimères. « a » est liée aux déplacements chimiques par la relation suivante² :

$$d_i - \delta_{\text{mon}} = (\delta_{\text{dim}} - \delta_{\text{mon}}) \frac{(\sqrt{1 + 8aK_1} - 1)^2}{8aK_1}$$

Avec δ_{mon} = déplacement chimique du monomère et δ_{dim} = déplacement chimique du dimère

Les paramètres δ_{mon} , δ_{dim} et K_1 sont alors affinés de telle façon que la courbe simulée soit la plus proche possible de la courbe expérimentale (Voir Figure III-19). Lorsque les valeurs obtenues sont satisfaisantes pour les 4 séries de 12 points (une série de points par doublet d_i), alors nous pouvons noter la valeur de la constante K_1 . Pour ZnBCP-8 dans le chloroforme, cette constante vaut environ 95 l.mol^{-1} .

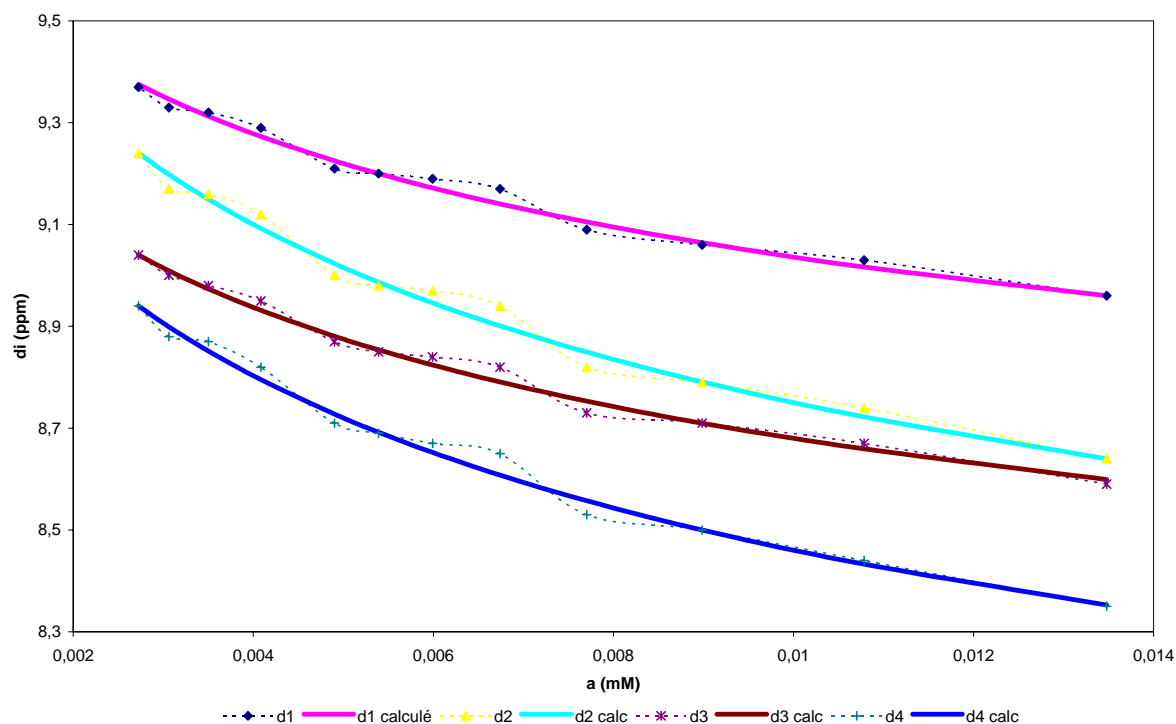


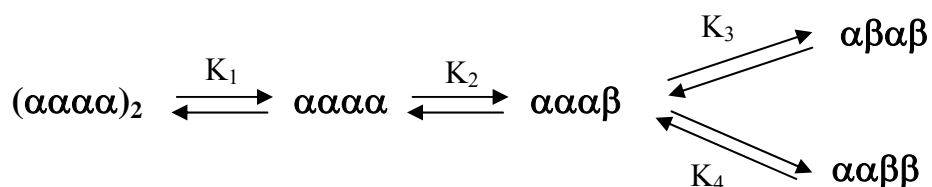
Figure III-19. Evolution de « d_i » (déplacement chimique des doublets de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$), en fonction de « a » (concentration totale en atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$) – Comparaison des valeurs expérimentales (pointillés) et calculées (traits pleins)

Pour l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$, nous n'observons pas de déplacement des deux singulets lorsque l'échantillon est dilué. Dans ce cas, il n'existe donc pas d'équilibre monomère-dimère. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces molécules possèdent un cœur froncé et des brides qui génèrent un encombrement stérique important. Les interactions π - π seront donc dans ce cas très défavorisées ne permettant pas la formation de dimères.

Dans le cas de la base libre H_2BCP-8 , puisque le décalage Δ des protons de la $\alpha\alpha\alpha\alpha$ est moins important (voir tableaux III-11 et III-12), la constante de formation du dimère est probablement moins élevée que dans le cas du complexe de zinc $ZnBCP-8$. Effectivement, Sanders et coll. expliquent que la métallation crée une charge positive dans la cavité centrale de la porphyrine ce qui conduit à une interaction favorable avec les électrons- π du pyrrole de l'autre porphyrine. Cette interaction existe mais est moins intense dans le cas de la porphyrine libre. Par ailleurs, nous notons que dans tous les solvants, la proportion de $\alpha\alpha\alpha\alpha$ - H_2BCP-8 est toujours supérieure ou égale à celle de $\alpha\alpha\alpha\alpha$ - $ZnBCP-8$. Cela signifierait que,

bien que les dimères se forment moins facilement pour la base libre que pour le complexe de zinc, l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ reste relativement stable.

Le fait que la proportion entre les différents atropoisomères varie en fonction du solvant suggère que ces porphyrines sont soumises à des équilibres conformationnels que nous proposons d'écrire de la façon suivante :



Avec K_i , les constantes d'équilibres thermodynamiques :

$$K_1 = \frac{[(\alpha\alpha\alpha\alpha)_2]}{[\alpha\alpha\alpha\alpha]^2}$$

$$K_2 = \frac{[\alpha\alpha\alpha\beta]}{[(\alpha\alpha\alpha\alpha)]}$$

$$K_3 = \frac{[\alpha\beta\alpha\beta]}{[(\alpha\alpha\alpha\beta)]}$$

$$K_4 = \frac{[\alpha\alpha\beta\beta]}{[(\alpha\alpha\alpha\beta)]}$$

A partir de la forme $\alpha\alpha\alpha\beta$, il est possible d'accéder aux trois autres atropoisomères par rotation d'un seul groupement *méso*. Cette étape semble énergétiquement accessible à température ambiante. Les données expérimentales sont malheureusement insuffisantes pour déterminer individuellement les valeurs des constantes thermodynamiques K_2 , K_3 et K_4 .

Puisque la répartition entre les différents atropoisomères varie beaucoup d'un solvant à un autre, nous pouvons penser que les constantes d'équilibre K_i , dépendent fortement du solvant.

Dans le benzène, le toluène et le nitrobenzène, les molécules de solvant peuvent vraisemblablement avoir une interaction de type π avec le cœur porphyrinique du fait de leur aromaticité.

Scheidt a d'ailleurs montré par diffraction des RX qu'il existe une interaction en phase solide entre la tétraphénylporphyrine de zinc et deux molécules de toluène⁵ (figure III-20).

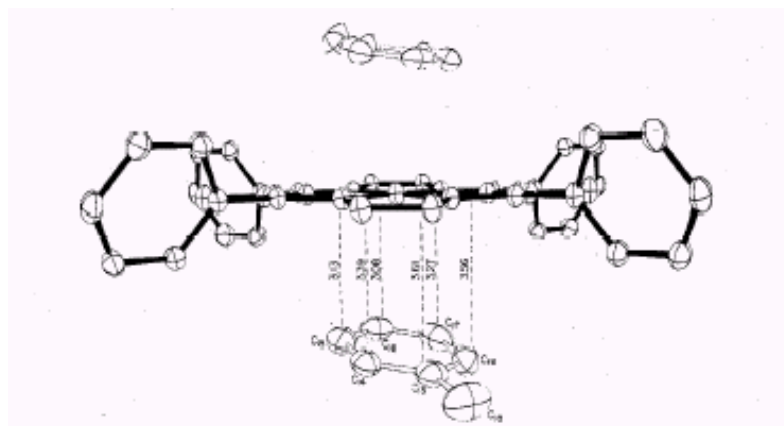


Figure III-20. Structure RX de la tétraphénylporphyrine de zinc + 2 molécules de toluène

Il existe donc une compétition entre les interactions porphyrine-solvant et les interactions porphyrine-porphyrine. Cette compétition défavorise la formation du dimère de porphyrines (K_1 serait plus faible dans les solvants aromatiques que dans le chloroforme), ce qui pourrait expliquer que Δ est beaucoup plus faible dans ces solvants que dans le chloroforme.

Dans le cas du toluène, le groupement méthyle enrichit le cycle benzénique en électrons (par effet inductif donneur). Cette nouvelle répartition électronique semble (par comparaison avec le benzène), favoriser la stabilité de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

Dans le nitrobenzène, la formation du dimère est très désavantagée puisque le décalage des protons de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ est quasiment négligeable. Nous notons par ailleurs que c'est dans ce solvant que l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ est la forme la plus stable. Si l'on compare avec le benzène, le cycle aromatique est ici appauvri en électrons à cause de l'effet attracteur du groupement nitro.

III.1.8. Expériences de RMN EXSY

Nous avons donc postulé que la base libre H₂BCP-8 et son complexe de zinc ZnBCP-8 étaient soumis à un équilibre atropoisomérique en solution. Nos collaborateurs italiens Gennaro Pescitelli et Lorenzo Di Bari de l'université de Pise ont pu illustrer cet équilibre pour ZnBCP-8 dans C₆D₆ à température ambiante. Pour cela, ils ont réalisé une expérience de RMN EXSY.

Dans le cas d'une vitesse d'échange lente comparée à la différence de déplacement chimique, mais comparable ou supérieure à la relaxation longitudinale des protons, l'EXSY permet de corréler les signaux des noyaux qui sont en échange chimique ou conformationnel d'une façon tout à fait semblable aux méthodes NOESY/ROESY : dans les deux cas nous mettons en évidence un transfert d'aimantation, dû à l'échange dans l'EXSY, à la relaxation croisée dans la NOESY/ROESY. Notamment, il existe des différences entre les deux mécanismes : les taches de corrélation ont toujours le même signe dans la diagonale dans l'EXSY, tandis qu'elles sont de signe opposé dans la ROESY ou dans la NOESY des petites molécules.

Le principe de fonctionnement de la méthode EXSY est présenté sur la figure III-21.

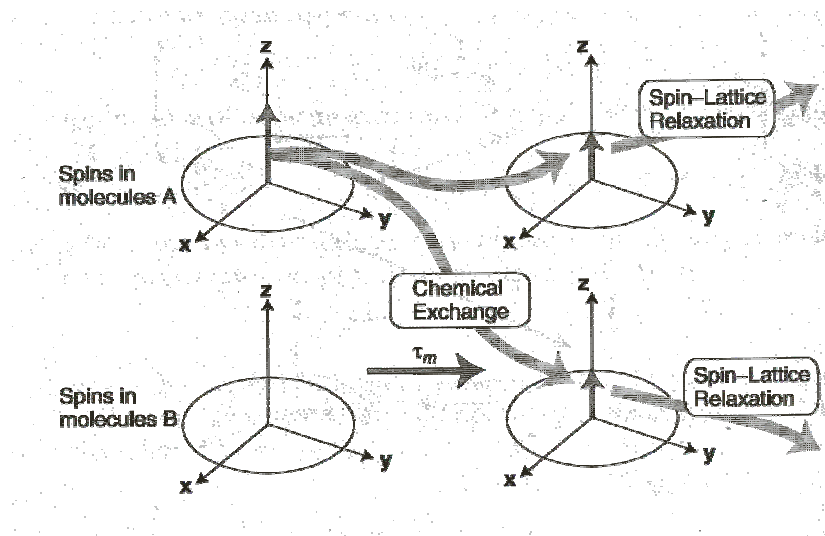


Figure III-21. Principe de fonctionnement de la méthode EXSY.

Dans la version sélective monodimensionnelle de cette expérience, nous réalisons une inversion sélective d'un proton donné dans une molécule A avec une impulsion longue et de puissance variée. Dans notre cas, l'inversion sélective est appliquée à la fréquence d'un proton appartenant à l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$. Si la molécule A est en échange chimique ou conformationnel avec la molécule B alors, les signaux des protons de la molécule B apparaîtront au bout d'un temps τ_m . Le temps τ_m est fixé par l'expérimentateur.

La figure III-22 présente le spectre de ZnBCP-8 dans C_6D_6 . L'inversion sélective a été appliquée aux fréquences des signaux marqués par une flèche. Le signal désigné par A (à 8,9 ppm) appartient à l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et le signal désigné par B (à 9,2 ppm) appartient à un autre atropoisomère, vraisemblablement $\alpha\alpha\alpha\beta$ ou $\alpha\alpha\beta\beta$.

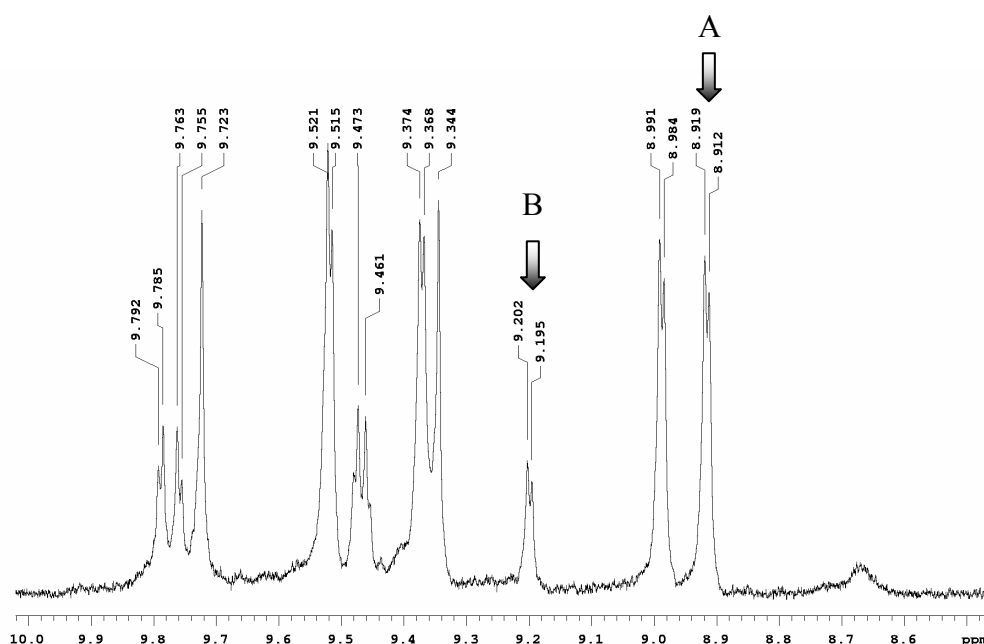


Figure III-22. RMN ^1H 500 MHz de ZnBCP-8 dans C_6D_6

Les flèches désignent les signaux pour lesquels une impulsion sélective a été appliquée.

Dans un spectre de RMN 1D classique, il est possible d'observer la coalescence de signaux de protons qui s'échangent si la constante d'échange $k_{\text{éch}}$ est supérieure ou égale à la constante de vitesse k_c , qui est définie de la façon suivante :

$$k_c = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu \text{ avec } \Delta\nu \text{ la différence en hertz entre les pics de RMN lorsque l'échange est lent}$$

à l'échelle de temps de la RMN.

Si l'on suppose que les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\alpha\alpha\beta$ ou $\alpha\alpha\beta\beta$ sont effectivement en échange, nous pouvons mesurer $\Delta\nu$ à température ambiante de l'ordre de 150 Hz (0,3 ppm sur le spectre de RMN 500 MHz) entre les signaux de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et ceux de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\beta$ (ou $\alpha\alpha\beta\beta$). On obtient alors k_c de l'ordre de 330 s^{-1} .

Puisqu'à cette température, aucune coalescence n'est observée sur le spectre RMN 1D classique (figure III-22), au contraire, les pics sont bien séparés et fins, nous pouvons affirmer que $k_{\text{éch}} \ll k_c$ donc $k_{\text{éch}} \ll 330 \text{ s}^{-1}$.

L'énergie d'activation de l'échange est définie par $\Delta G^\ddagger = 2,3RT [10.32 + \log (\frac{T}{k_c})]$ avec R la constante des gaz parfaits qui vaut $1,99 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et T la température en K. A température ambiante (300 K), ΔG^\ddagger vaut environ 19 kcal/mol.

L'étude par EXSY-2D révèle des tâches de corrélation pour $\tau_m = 0,7 \text{ s}$. Sur les figures III-23 et III-24 sont présentés les spectres de RMN EXSY-1D avec τ_m fixé à 0,7 s. Les inversions sélectives ont été effectuées respectivement sur le signal A à 8,9 ppm et sur le signal B à 9,2 ppm (ces signaux sont marqués par une flèche). Dans la figure III-23, nous pouvons voir que l'aimantation a été transférée de 8,9 ppm à 9,2 ppm (signal encadré) et sur la figure III-24, nous notons que la réciproque est vraie. Cela indique clairement que ces protons sont en échange conformationnel.

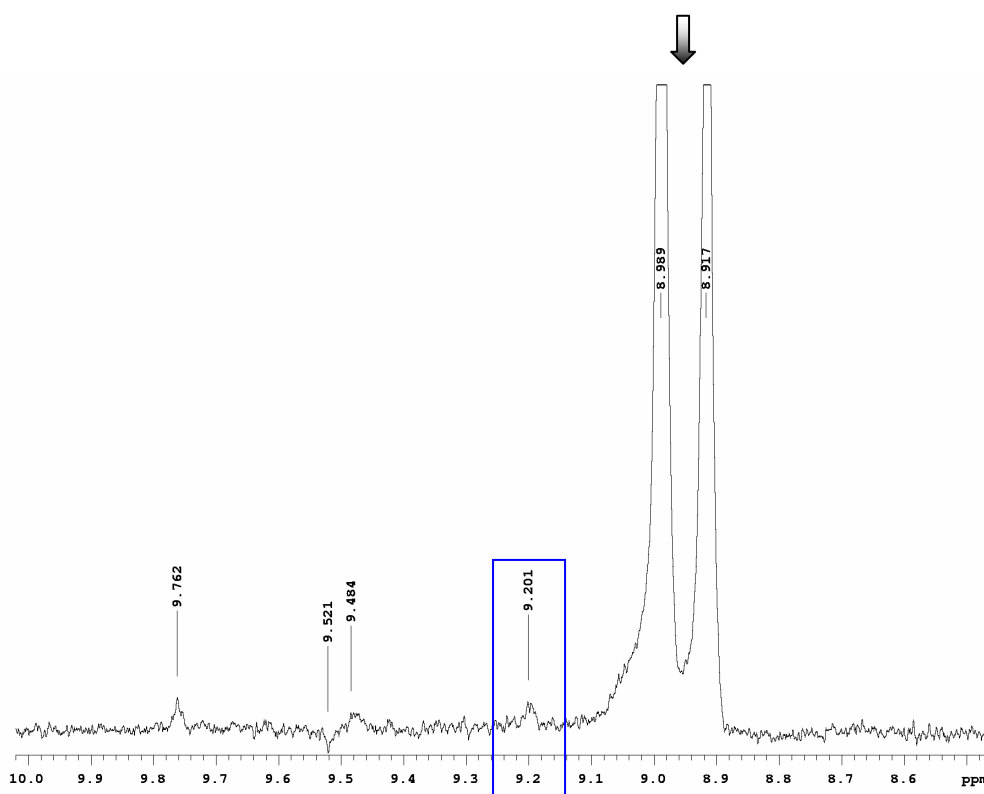


Figure III-23. RMN EXSY-1D de ZnBCP-8 dans C_6D_6 . Inversion sélective à 8,9 ppm

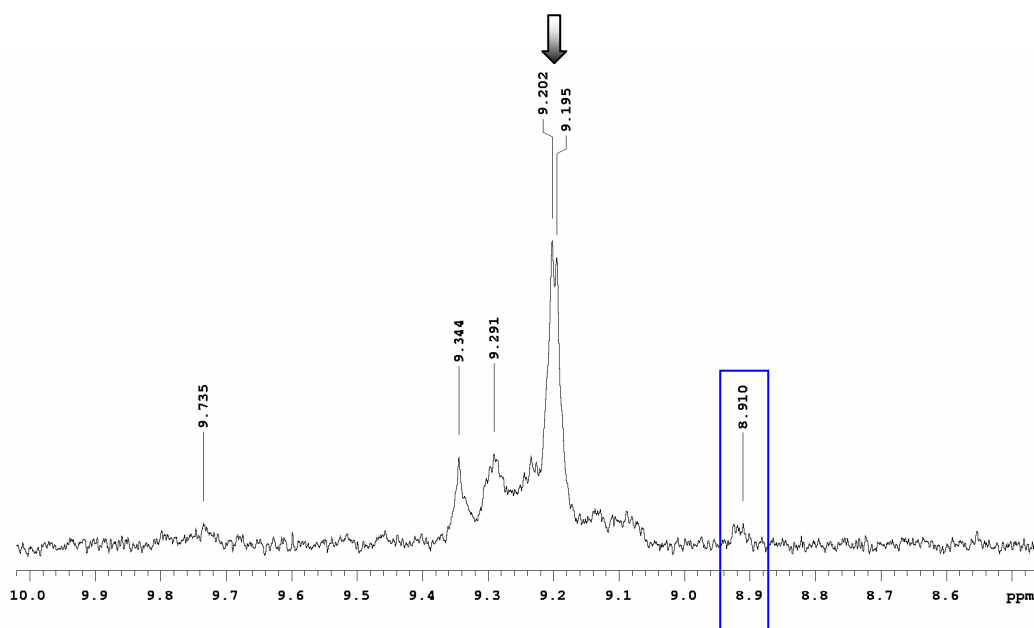


Figure III-24. RMN EXSY-1D de ZnBCP-8 dans C_6D_6 . Inversion sélective à 9,2 ppm

Ces expériences de RMN EXSY-1D montrent donc que les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\alpha\alpha\beta$ (ou $\alpha\alpha\beta\beta$) sont en échange conformationnel. L'isomérisation de ZnBCP-8 par rotation d'un ou plusieurs groupements *méso* est donc possible à température ambiante.

Nous savons par la RMN 1D classique que $k_{\text{éch}} \ll 330 \text{ s}^{-1}$. Les informations apportées par la RMN EXSY-2D permettent d'évaluer plus précisément cette constante d'échange $k_{\text{éch}}$. En effet, les taches de corrélation observées par EXSY-2D étant peu intenses, nous pouvons évaluer la constante d'échange à une valeur maximum de $1/\tau_m$ soit $1,4 \text{ s}^{-1}$. Ainsi, bien que la constante d'échange ne puisse être calculée directement, nous pouvons la considérer de l'ordre de la s^{-1} pour l'échange $\alpha\alpha\alpha \leftrightarrow (\alpha\alpha\alpha\beta \text{ ou } \alpha\alpha\beta\beta)$. Des expériences complémentaires sont en cours afin d'observer les échanges entre les autres atropoisomères.

III.2. RMN de ZnBCP-8 dans différents solvants en présence de pipéridine

Nous avons par ailleurs observé que les molécules sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha$ s'associent deux à deux pour former des dimères. Nous nous sommes alors demandés comment nous pourrions influencer l'équilibre conformationnel en s'affranchissant de cette dimérisation.

Les données de la littérature^{2,6} montrent que l'ajout d'une base axiale telle que la pipéridine sur les porphyrines de zinc permet de dissocier les agrégats. En effet, la coordination du zinc à un ligand axial va réduire l'intensité des interactions π - π et permettre de scinder les dimères.

Dans le cas de nos chiroporphyrines bridées l'ajout d'un ligand axial va influencer fortement sur l'équilibre conformationnel. Il faudra donc prendre en compte un équilibre nouveau correspondant à l'espèce pentacoordinée. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

Lorsque nous ajoutons de la pipéridine (2 %) à une solution de ZnBCP-8, la solution change de couleur et passe du violet au vert. Les bandes d'absorption UV se décalent vers le rouge (voir figure III-25). Le complexe est alors pentacoordiné c'est-à-dire avec une molécule de pipéridine qui se coordonne au zinc en position axiale par rapport à la porphyrine.

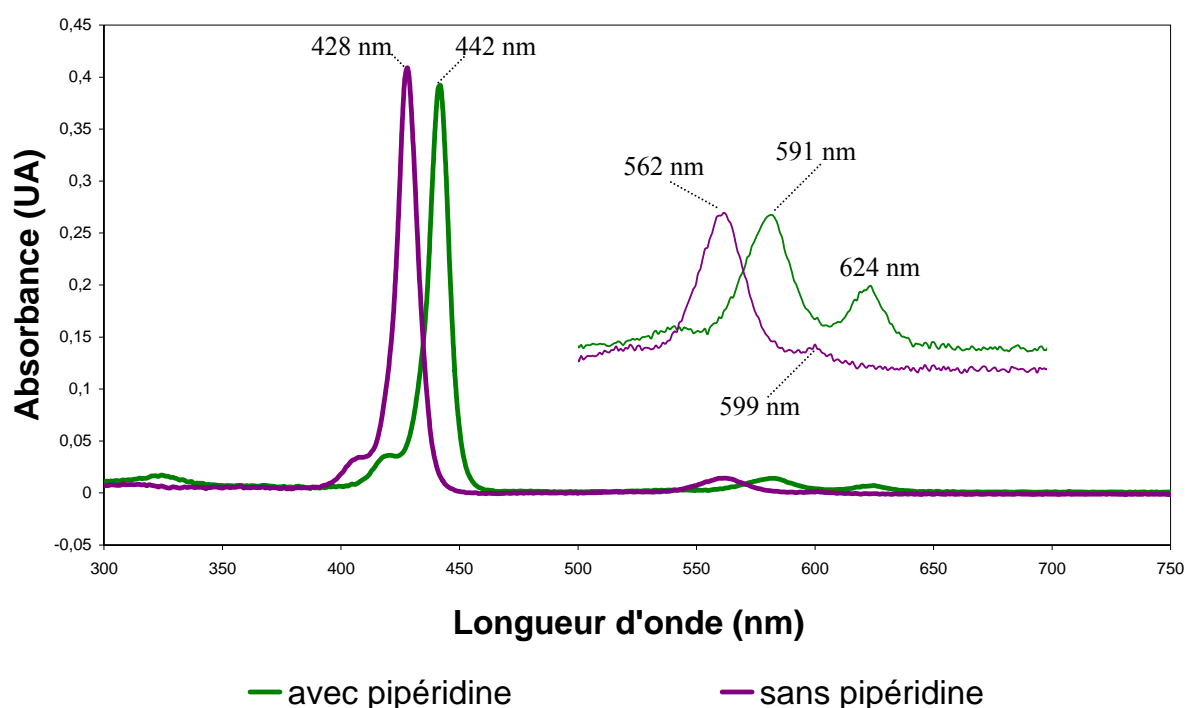


Figure III-25. Spectre UV-Vis de ZnBCP-8 en solution dans le dichlorométhane
Influence de la pipéridine

Nous avons étudié ZnBCP-8 en RMN dans différents solvants deutérés en présence de pipéridine afin d'observer l'influence de ce ligand axial sur l'équilibre entre les différents atropoisomères. Les spectres de RMN ^1H sont présentés sur les figures III-26 à III-30. Comme pour les figures précédentes, les doublets de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ sont marqués par le symbole « * » et les singulets de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ sont identifiés par le symbole « + ».

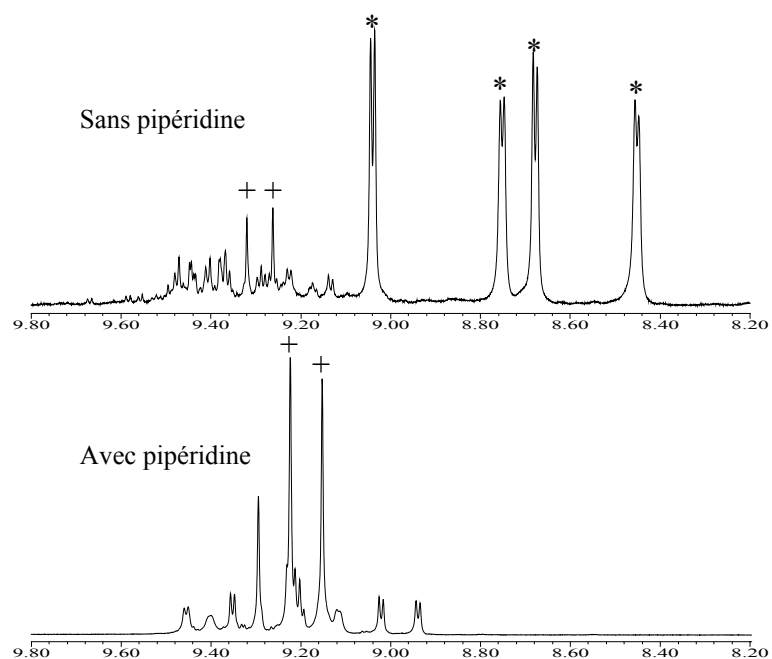


Figure III-26. Spectre RMN ^1H 500 MHz de ZnBCP-8 dans CDCl_3 (8,2-9,8 ppm)

Influence de la pipéridine

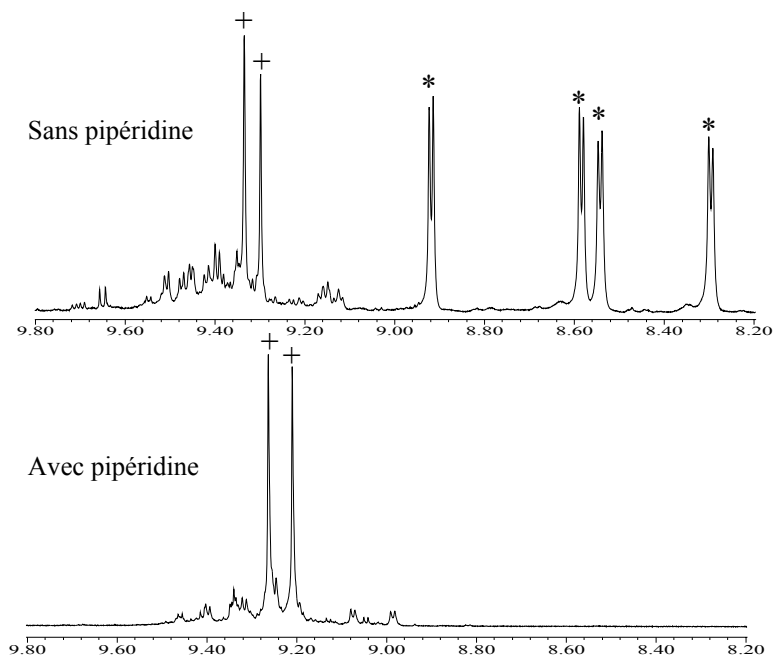


Figure III-27. Spectre RMN ^1H 500 MHz de ZnBCP-8 dans CD_2Cl_2 (8,2-9,8 ppm)

Influence de la pipéridine

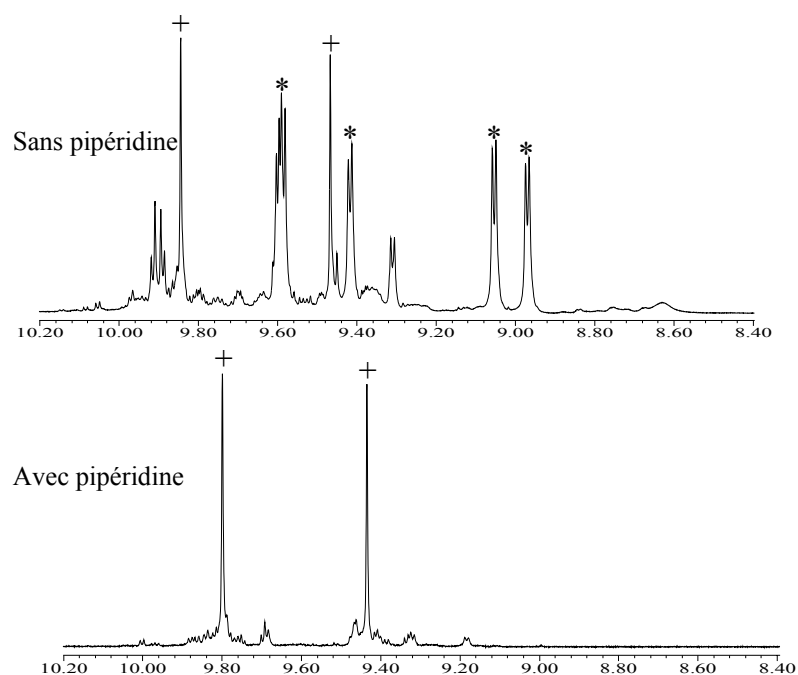


Figure III-28. Spectre RMN ^1H 500 MHz de ZnBCP-8 dans C_6D_6 (8,4-10,2 ppm)
Influence de la pipéridine

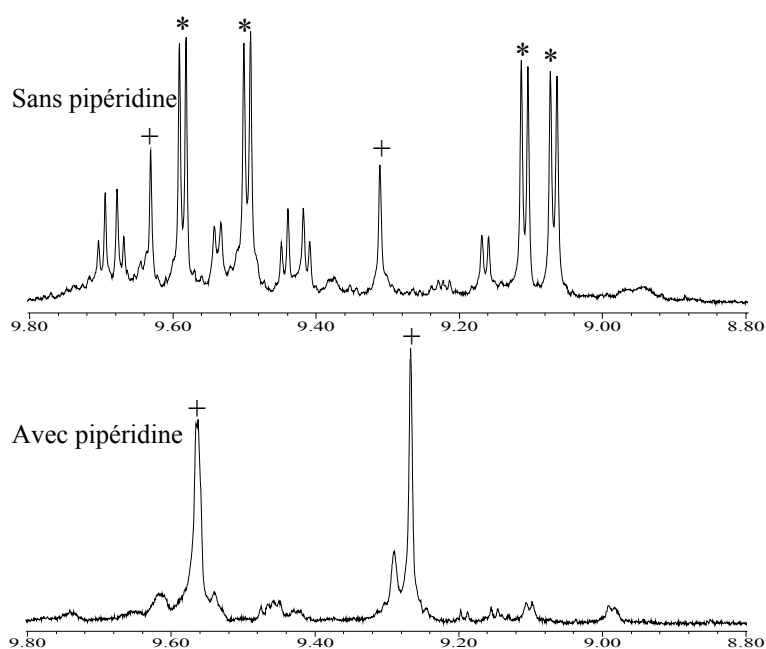


Figure III-29. Spectre RMN ^1H 500 MHz de ZnBCP-8 dans $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ (8,8-9,8 ppm)
Influence de la pipéridine

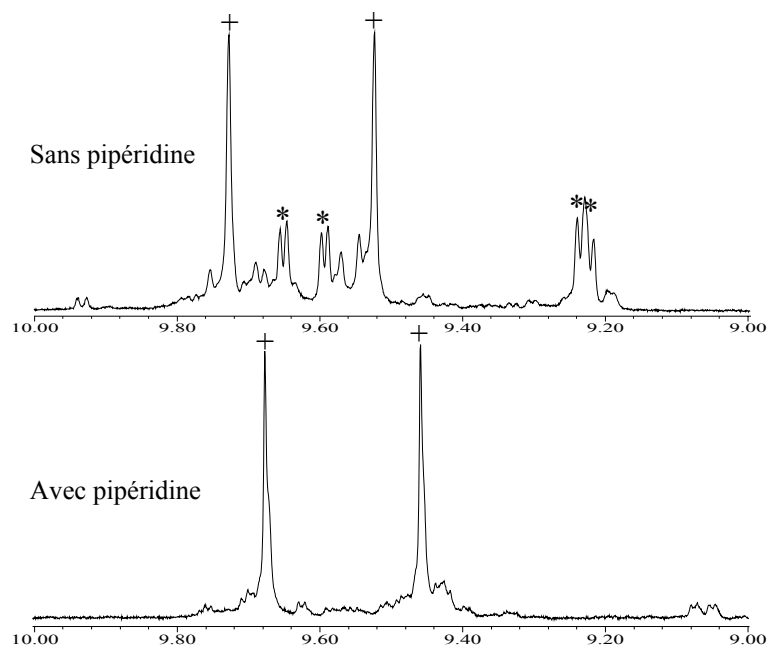


Figure III-30. Spectre RMN ^1H 500 MHz de ZnBCP-8 dans $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ (9-10 ppm)
Influence de la pipéridine

Sur tous les spectres en présence de pipéridine, nous pouvons observer que les protons β -pyrroliques de l'espèce majoritaire résonnent sous la forme de deux singulets. Cette espèce possède donc une symétrie D_2 . Nous nous serions attendus au contraire à ce que le complexe pentacoordiné présente tout au plus une symétrie C_2 à cause de la présence du ligand axial sur une seule des deux faces de la porphyrine.

En outre, nous attendions les signaux de la pipéridine coordonnée au zinc plus blindés que la pipéridine « libre » à cause de l'influence du courant de cycle de la porphyrine. Dans tous les solvants, nous n'avons pas observé pas de signaux correspondant à la pipéridine coordonnée au zinc, et ceci même en abaissant la température jusqu'à 0°C .

Ces premières observations mettent en doute le fait que la pipéridine soit coordonnée sur le zinc de la porphyrine. Pourtant, l'analyse UV-Vis et le changement de couleur observé confirment la coordination de la pipéridine. De plus, nous observons sur le spectre RMN ^1H des changements importants par rapport au spectre de l'espèce en l'absence de pipéridine.

Ces observations laissent penser que la constante d'association de la pipéridine avec le complexe est relativement faible. Ainsi, à l'échelle de temps de la RMN, l'échange serait si

rapide, que nous ne pourrions jamais observer la pipéridine sur la porphyrine. Afin d'expliquer la symétrie globale D_2 , nous pensons que les molécules de pipéridine se coordonnent rapidement sur une face du macrocycle puis sur l'autre. Le phénomène serait si rapide à l'échelle de temps de la RMN que nous ne pourrions jamais observer l'espèce pentacoordinée de symétrie C_2 . Nous n'observons d'ailleurs pas non plus d'élargissement des signaux, même à 0 °C.

L'atropoisomère majoritaire de symétrie D_2 (deux singulets pour les protons β -pyrroliques) est vraisemblablement l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. Nous n'avons pas été en mesure d'identifier les signaux appartenant aux autres atropoisomères (minoritaires) et nous n'avons donc pas pu les quantifier. Toutefois nous pouvons quantifier la proportion de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ (par rapport à l'ensemble du mélange) dans les différents solvants en présence de pipéridine. Ces résultats sont présentés sur la figure III-31 en comparaison avec les proportions de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ dans les mêmes solvants mais sans pipéridine.

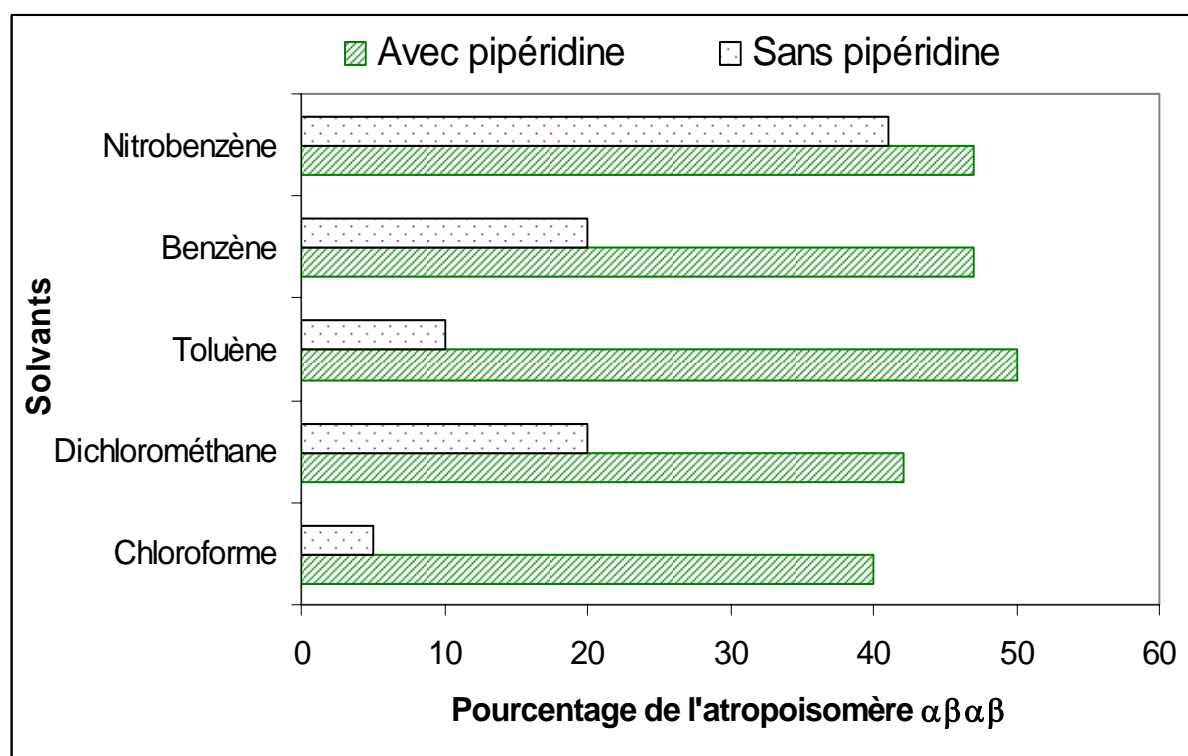


Figure III-31. Proportions de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ dans les différents solvants
Influence de la pipéridine

En étudiant la proportion de cet atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ en présence de pipéridine, nous notons que dans les différents solvants, elle demeure stable entre 40 et 50 % (Figure III-31). Dans ce cas, l'équilibre serait donc très peu influencé par la nature du solvant. Nous n'avons

toutefois pas été en mesure d'évaluer la proportion des autres atropoisomères afin de vérifier cette hypothèse.

Il semble par conséquent que Zn(pip)BCP-8 soit plus stable sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ et ceci quelle que soit la conformation majoritaire de l'espèce tétracoordinée de départ. Des changements de conformation du même ordre avaient pu être observés sur des porphyrines chirales dérivées du biocartol. Mazzanti et coll.⁷ ont montré que la tétra-*m(p)*-nitrophénylchiroporphyrine de zinc de conformation $\alpha\beta\alpha\beta$ (figure III-32 structure de gauche) pouvait être convertie en présence d'une base azotée (comme la pyridine) en atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (figure III-32 structure de droite). Les auteurs l'avaient comparée à une plante carnivore qui se refermerait sur sa proie en présence de pyridine et l'avaient désignée sous le nom de « *Venus Flytrap* ».

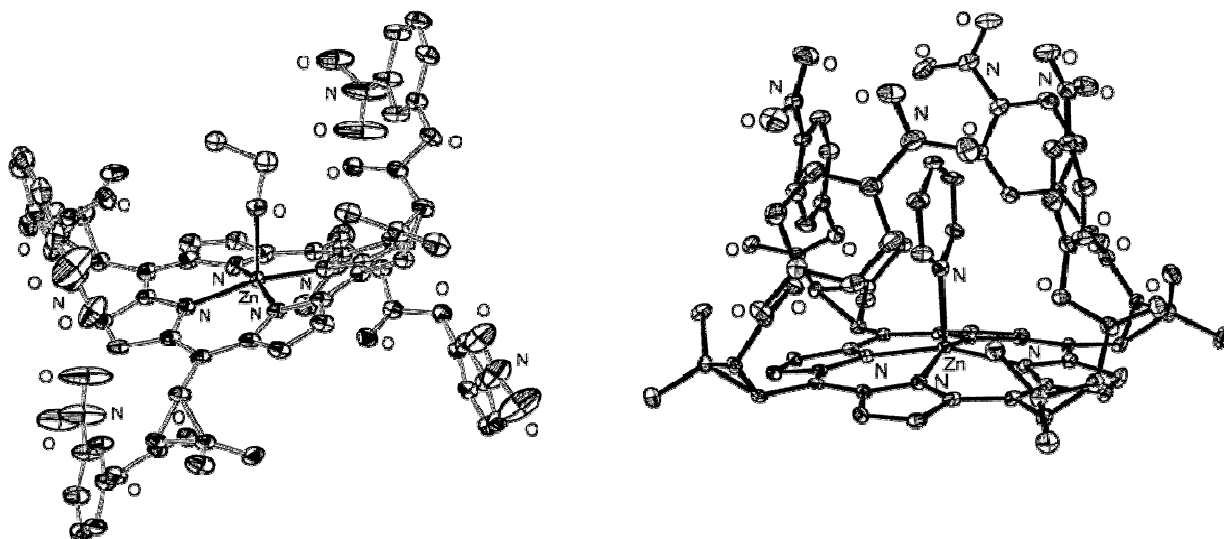


Figure III-32. Structures RX de la tétra-*m(p)*-nitrophénylchiroporphyrine de zinc, à gauche avec comme ligand axial une molécule d'éthanol et à droite avec comme ligand axial une molécule de pyridine

Dans la structure de droite, la pyridine coordonnée est située entre deux substituants *p*-nitrophényl quasiment parallèles (qui sont en interaction π - π avec le cycle aromatique de la pyridine). L'autre paire de substituants *p*-nitrophényl est quasiment perpendiculaire à ce système et présente des interactions π - (C-H) avec les côtés de la pyridine.

Le changement de conformation qui apparaît dans ce système nous semble gouverné à la fois par des phénomènes thermodynamiques et par des phénomènes cinétiques que nous développons ci-après.

Tout d'abord, en ce qui concerne l'aspect thermodynamique, il paraît raisonnable que l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ du complexe pentacoordiné par de la pyridine soit favorisé en raison de la stabilisation due aux interactions entre la pyridine et les substituants *méso*.

Cet atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ n'est pourtant pas accessible à température ambiante en l'absence de pyridine. Les auteurs n'ont par ailleurs pas pu observer d'isomérisation $\alpha\beta\alpha\beta \rightarrow \alpha\alpha\alpha\alpha$ en l'absence de pyridine et cela même en augmentant la température. Cela signifie que l'addition de la pyridine en position axiale a cinétiquement favorisé la rotation des substituants *méso*. En comparant les structures RX des deux complexes, nous pouvons observer qu'en l'absence de pyridine, le macrocycle est froncé tandis qu'avec la pyridine en position axiale, le macrocycle présente une déformation dôme et le métal est légèrement hors de la cavité de la porphyrine. Les auteurs proposent que cette conformation dôme en présence de pyridine favorise la rotation des groupements *méso* en abaissant la barrière de rotation des liaisons carbone-carbone entre la porphyrine et ses substituants. La présence de ce ligand axial, induisant la déformation dôme du macrocycle serait donc dans ce cas le facteur cinétique favorisant le changement de conformation.

Dans le cas de ZnBCP-8, en présence de pipéridine, comment expliquer que l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ soit favorisé ? Nous proposons d'interpréter cela en considérant, comme pour la « *Venus Flytrap* », les aspects thermodynamiques et les aspects cinétiques.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, nous pensons que la pipéridine se coordonne tantôt sur une face tantôt sur l'autre face de la porphyrine et ceci de façon dynamique, rapide à l'échelle de temps de la RMN. Compte tenu de l'encombrement stérique généré sur les deux faces de la porphyrine par les molécules de pipéridine, il paraît vraisemblable que la position la plus favorable des brides est celle où elles sont orientées vers l'extérieur du macrocycle. Seul l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ offre cette conformation favorable. Pour l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$, seule une face de la porphyrine est accessible puisque la seconde face est encombrée par les brides, nous pensons donc que cet isomère est défavorisé par rapport à l'isomère $\alpha\beta\alpha\beta$. En ce qui concerne les autres atropoisomères accessibles $\alpha\alpha\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\beta\beta$, la gêne stérique est vraisemblablement plus importante que pour l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. Ainsi, il nous semble logique que l'isomère le plus stable thermodynamiquement en présence de pipéridine soit l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

Si l'on considère à présent l'aspect cinétique, nous pourrions proposer comme dans le cas de la « *Venus Flytrap* » que la coordination axiale de la pipéridine soit un facteur déterminant pour abaisser la barrière de rotation des groupements *méso*. Cependant, dans le cas de ZnBCP-8, rien ne semble justifier cette hypothèse. En effet, les expériences précédentes de RMN de ZnBCP-8 dans différents solvants deutérés (CDCl_3 , C_6D_6 etc...), en particulier l'expérience de RMN EXSY présentée en page 115, montrent que même en l'absence de ligand axial, les atropoisomères de ZnBCP-8 sont en échange. Nous avons pu observer également que l'addition de quelques gouttes de C_6D_6 dans une solution de ZnBCP-8 dans CDCl_3 modifie tout autant et tout aussi rapidement l'équilibre conformationnel que si nous avions ajouté de la pipéridine. Ce n'est donc pas le fait que nous ajoutons un ligand axial qui favorise la rotation des groupements *méso*. Dans le cas de ZnBCP-8, les facteurs cinétiques sont sans doute plus complexes et il nous semble à ce jour difficile de proposer une interprétation exhaustive des phénomènes observés.

Nous pouvons tout de même conclure de cette étude que si la distribution atropoisomérique de ZnBCP-8 dans différents solvants semble gouvernée par des facteurs divers comme la polarité du milieu, les interactions intermoléculaires, les interactions molécules-solvants etc..., en présence de pipéridine, la coordination axiale de cette base est un facteur déterminant supplémentaire à prendre en compte. Au vu des spectres observés, il paraît impossible de prédire la distribution atropoisomérique de ZnBCP-8 dans telles ou telles conditions, cependant le grand nombre de données nous a toutefois permis de proposer quelques interprétations.

Nous avons complété cette série d'expérience en analysant ZnBCP-8 par RMN à température variable et les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.3. RMN de ZnBCP-8 à température variable dans différents solvants

Nous avons souhaité étudier l'évolution des signaux RMN ^1H des protons β -pyrroliques de ZnBCP-8 lorsque la température d'analyse varie. Pour une concentration donnée de porphyrine ($C = 8 \text{ mg/ml}$), nous avons fait varier la température de l'échantillon de 25°C à -50°C (ou à des températures inférieures suivant le solvant). Nous avons réalisé ces expériences dans trois solvants deutérés : le chloroforme, le dichlorométhane et le toluène. Les spectres sont présentés sur les figures III-33 à III-35.

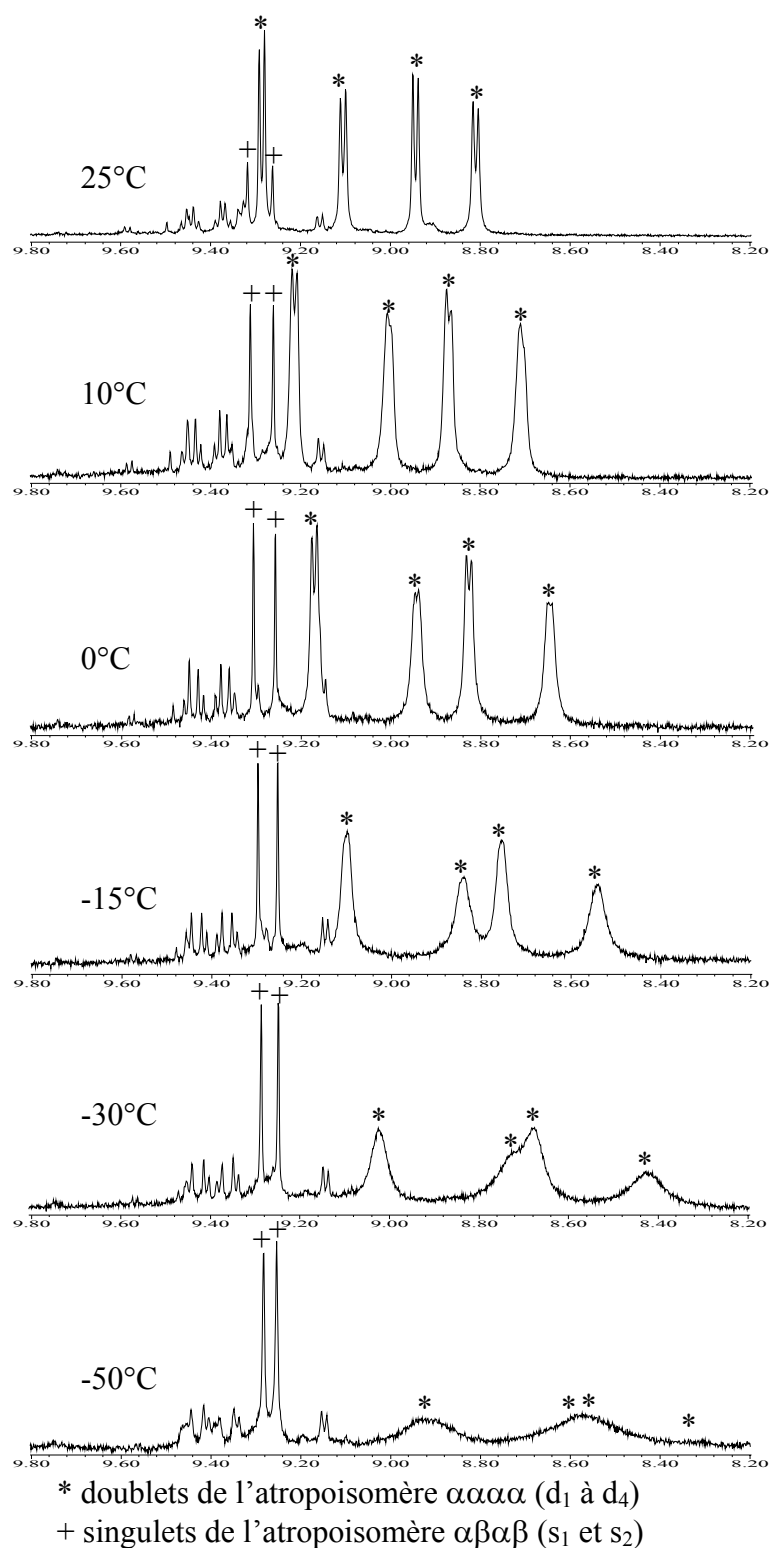


Figure III-33. RMN ^1H ZnBCP-8 dans CDCl_3 (Protons β -pyrroliques)
 Influence de la température

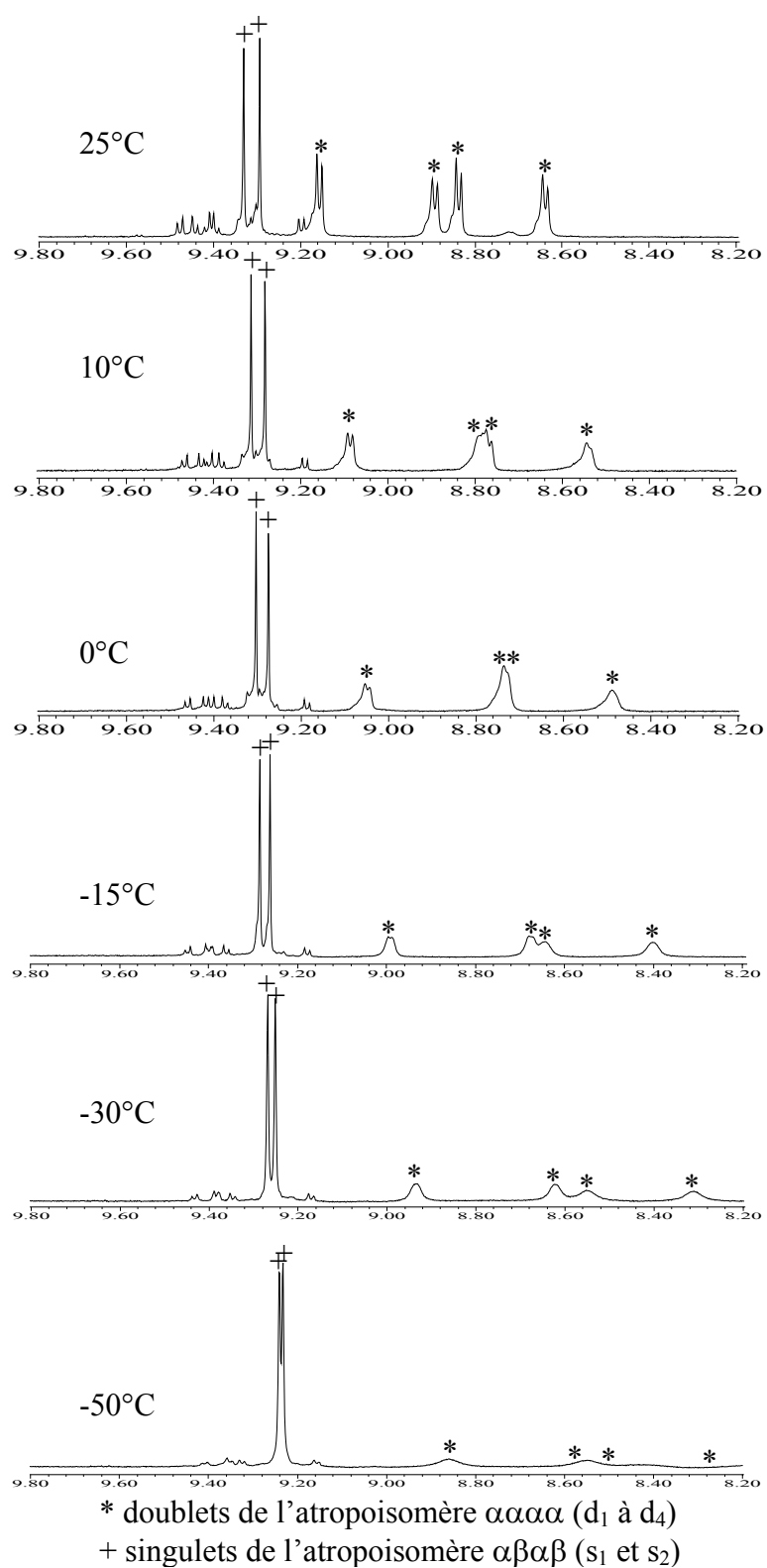


Figure III-34. RMN 1H ZnBCP-8 dans CD_2Cl_2 (Protons β -pyrroliques)
 Influence de la température

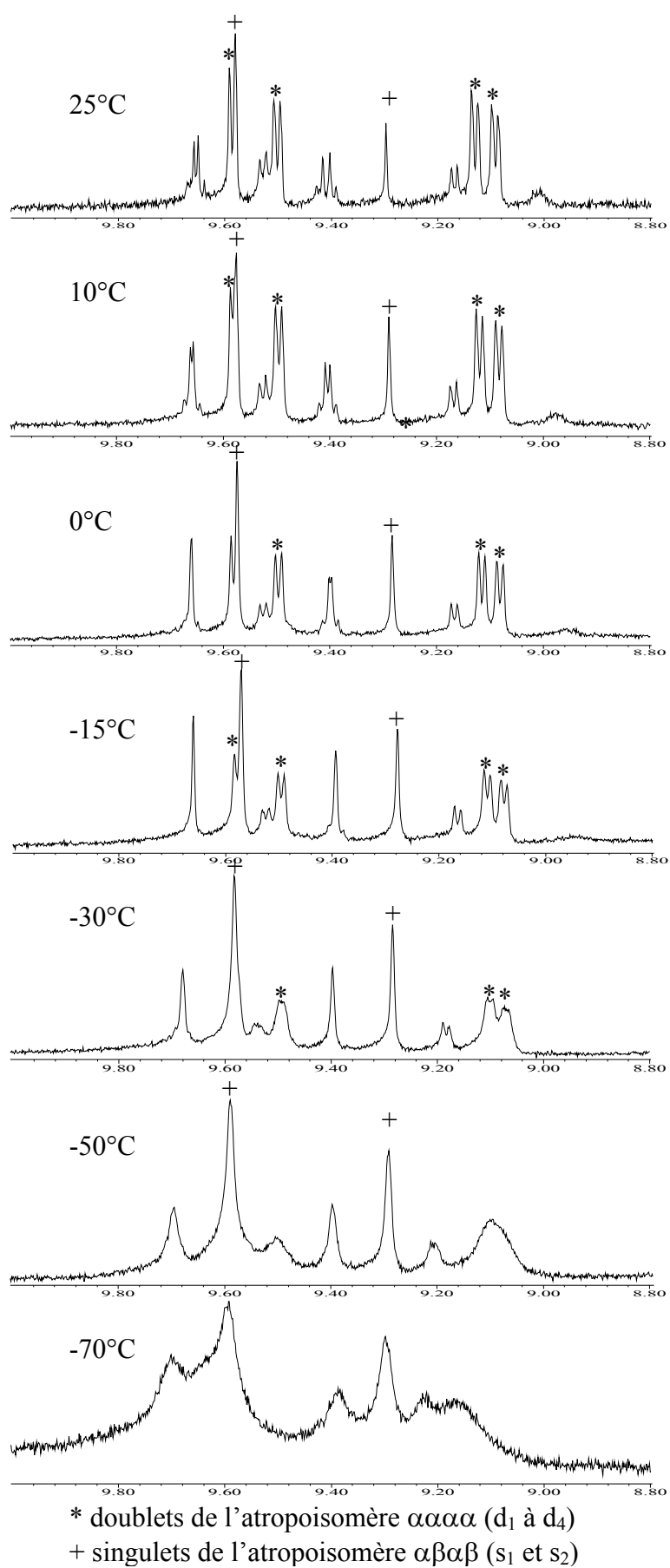


Figure III-35. RMN ^1H ZnBCP-8 dans $\text{C}_6\text{D}_5\text{-CD}_3$ (8,8-10 ppm)
 Influence de la température

Dans le chloroforme et le dichlorométhane, nous observons des évolutions similaires lorsque la température diminue :

- Les signaux attribués à l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ sont de plus en plus blindés et ils s'élargissent de façon importante jusqu'à quasiment se confondre avec la ligne de base dans le cas du dichlorométhane. La largeur à mi-hauteur de ces signaux varie d'environ 2 Hz (à 25 °C) à 5 Hz (à -50 °C). Nous pouvons remarquer par ailleurs que les autres signaux du spectre restent fins (largeur à mi-hauteur inférieure à 2 Hz).
- Le déplacement chimique des deux singulets attribués à l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ varie : les deux singulets se décalent dans des directions opposées (l'un vers la droite, l'autre vers la gauche).

Dans le toluène nous notons également un élargissement significatif des signaux attribués à l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (la largeur à mi-hauteur vaut 2 Hz à 25 °C et augmente jusqu'à plus de 5 Hz à -70 °C). Le déplacement chimique des singulets de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ ne semble pas dans ce cas évoluer.

Dans le chloroforme et le dichlorométhane, le fait que les doublets de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ résonnent à champ plus faible lorsque la température diminue peut être interprété comme précédemment en terme d'équilibre monomère-dimère. A basse température, la forme dimère semble donc stabilisée, les échanges dynamiques en solution sont fortement ralentis par rapport à l'échelle de temps de la RMN, c'est pourquoi les signaux s'élargissent. En refroidissant à plus basse température nous aurions peut-être observé la température de coalescence de l'équilibre monomère-dimère mais les solvants utilisés ne le permettaient pas.

Nous n'avons pas pour l'instant d'interprétation à proposer en ce qui concerne l'évolution des déplacements chimiques des singulets de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

Dans le toluène le déplacement à champs forts des signaux de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ est quasiment inexistant. Nous avons expliqué précédemment que ce solvant, susceptible de former des interactions π avec la porphyrine, limite la formation de dimères. Nous observons toutefois un élargissement des signaux que nous interprétons de la même façon par un

ralentissement des échanges dynamiques en solution. Notons d'ailleurs que l'élargissement intervient aussi pour les singulets de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

III.4. Conclusion

Nous avons pu montrer par une étude en RMN ^1H que la porphyrine chirale ZnBCP-8 en solution présente plusieurs atropoisomères stables en équilibre lent à l'échelle de temps de la RMN. Cet équilibre est fortement dépendant du solvant. Dans le benzène, la constante d'échange à température ambiante de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ vers les autres atropoisomères accessibles a été évaluée comme étant de l'ordre de 1s^{-1} .

Nous avons noté également en ce qui concerne l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ que la molécule est soumise à un équilibre monomère-dimère qui induit un blindage plus ou moins important des protons β -pyrroliques de la porphyrine selon la concentration de la solution. L'équilibre monomère-dimère est rapide à l'échelle de temps de la RMN car nous observons un signal moyen pour les deux espèces et cela même à basse température ($-50\text{ }^\circ\text{C}$). Nous avons pu évaluer la constante thermodynamique d'association monomère-dimère dans CDCl_3 à température ambiante et elle est de l'ordre de 95 l.mol^{-1} .

Pour la base libre $\text{H}_2\text{BCP-8}$, des phénomènes similaires en ce qui concerne l'équilibre conformationnel et la formation de dimères ont pu être observés.

Nous avons également étudié l'influence de la pipéridine sur les équilibres atropoisomériques de ZnBCP-8. Nous avons observé que l'addition d'une telle base axiale conduit à un équilibre conformationnel qui est peu dépendant du solvant et est déplacé en faveur de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

Dans le cas de ZnBCP-8, les doublets de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ résonnent à des champs plus faibles lorsque l'échantillon est refroidi. Nous interprétons cela comme la stabilisation de la forme dimère à basse température.

Partie expérimentale

➤ Résonance magnétique nucléaire 1D classique

Les spectres de RMN ^1H ont été réalisés sur les appareils suivants : Bruker Avance 500 et Varian unity 400.

Abréviations utilisées : δ : déplacement chimique ; J : constante de couplage (Hz) ;

Les attributions ont été réalisées par des expériences classiques ^1H classiques, et 2D-COSY.

Pour ce chapitre nous n'avons attribué avec précision que les protons β -pyrroliques des atropoisomères les plus faciles à identifier, *ie* $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$. Les multiplicités des autres protons des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ ont déjà été détaillées dans le chapitre II. Par ailleurs, nous n'avons attribué que les spectres obtenus à température ambiante.

Remarque : Pour ZnBCP-8 en présence de pipéridine, nous n'avons été en mesure d'attribuer de façon certaine que les deux singulets de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

d_i = les 4 doublets des 2 systèmes AB caractéristiques de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (pour ces doublets, $J = 4,8$ Hz)

s_i = les 2 singulets caractéristiques du atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

Les indices vont dans l'ordre croissant des déplacements chimiques donc de droite à gauche sur le spectre RMN.

^1H NMR (500 MHz), protons de référence dans les différents solvants :

- CDCl_3 , réf CHCl_3 , s à 7,24 ppm
- CD_2Cl_2 , réf CH_2Cl_2 s à 5.33 ppm
- C_6D_6 , réf C_6H_6 , s à 7.16 ppm
- $\text{C}_6\text{D}_5\text{-CD}_3$, réf $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, s à 7 ppm (s à 6.98 et 7.09 ppm)
- $\text{C}_6\text{D}_5\text{-NO}_2$, réf $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$, s à 7.5 ppm (s à 7.66 et 8.12 ppm)

ZnBCP-8 dans CDCl_3

	$C_1 = 16 \text{ mg/ml}$	$C_2 = 8 \text{ mg/ml}$	$C_3 = 4 \text{ mg/ml}$
d_1	8,32	8,49	8,67
d_2	8,58	8,7	8,84
d_3	8,61	8,79	8,97
d_4	8,94	9,06	9,19
s_1	9,26	9,27	9,26
s_2	9,32	9,32	9,32

$\text{H}_2\text{BCP-8}$ dans CDCl_3

	$C_1 = 16 \text{ mg/ml}$	$C_2 = 8 \text{ mg/ml}$	$C_3 = 4 \text{ mg/ml}$
d_1	8,86	8,93	8,97
d_2	8,94	9,01	9,04
d_3	9,14	9,21	9,25
d_4	9,28	9,34	9,37
s_1	9,24	9,24	9,23
s_2	9,33	9,33	9,33

ZnBCP-8 dans CD_2Cl_2

	$C_1 = 16 \text{ mg/ml}$	$C_2 = 8 \text{ mg/ml}$	$C_3 = 4 \text{ mg/ml}$
d_1	8,3	8,42	8,57
d_2	8,54	8,67	8,78
d_3	8,58	8,67	8,81
d_4	8,92	9	9,11
s_1	9,29	9,29	9,3
s_2	9,33	9,33	9,34

H₂BCP-8 dans CD₂Cl₂

	C ₁ = 16 mg/ml	C ₂ = 8 mg/ml	C ₃ = 4 mg/ml
d ₁	8,96	9,01	9,03
d ₂	9,04	9,08	9,09
d ₃	9,21	9,26	9,29
d ₄	9,34	9,38	9,4
s ₁	9,19	9,18	9,19
s ₂	9,22	9,22	9,22

ZnBCP-8 dans C₆D₆

	C ₁ = 16 mg/ml	C ₂ = 8 mg/ml	C ₃ = 4 mg/ml
d ₁	8,84	8,99	9,09
d ₂	8,92	9,05	9,13
d ₃	9,29	9,45	9,55
d ₄	9,46	9,57	9,64
s ₁	9,34	9,33	9,33
s ₂	9,71	9,72	9,72

H₂BCP-8 dans C₆D₆

	C ₁ = 16 mg/ml	C ₂ = 8 mg/ml	C ₃ = 4 mg/ml
d ₁	8,93	8,96	8,97
d ₂	8,96	8,99	9
d ₃	9,39	9,43	9,44
d ₄	9,49	9,52	9,53
s ₁	9,14	9,14	9,14
s ₂	9,58	9,58	9,57

ZnBCP-8 dans C₆D₅-CD₃

	C ₁ = 16 mg/ml	C ₂ = 8 mg/ml	C ₃ = 4 mg/ml
d ₁	9,07	9,11	9,16
d ₂	9,11	9,14	9,19
d ₃	9,5	9,54	9,59
d ₄	9,59	9,63	9,66
s ₁	9,31	9,31	9,32
s ₂	9,63	9,64	9,65

H₂BCP-8 dans C₆D₅-CD₃

	C ₁ = 16 mg/ml	C ₂ = 8 mg/ml	C ₃ = 4 mg/ml
d ₁	8,93	8,94	8,96
d ₂	8,97	8,97	8,99
d ₃	9,36	9,37	9,39
d ₄	9,46	9,47	9,49
s ₁	9,12	9,12	9,12
s ₂	9,47	9,47	9,48

ZnBCP-8 dans C₆D₅-NO₂

	C ₁ = 16 mg/ml	C ₂ = 8 mg/ml	C ₃ = 4 mg/ml
d ₁	9,22	9,23	9,24
d ₂	9,23	9,24	9,25
d ₃	9,59	9,61	9,61
d ₄	9,65	9,66	9,66
s ₁	9,52	9,53	9,52
s ₂	9,73	9,73	9,73

H₂BCP-8 dans C₆D₅-NO₂

	C ₁ = 16 mg/ml	C ₂ = 8 mg/ml	C ₃ = 4 mg/ml
d ₁	9,08	9,09	9,09
d ₂	9,13	9,13	9,13
d ₃	9,43	9,43	9,44
d ₄	9,54	9,54	9,55
s ₁	9,41	9,41	9,41
s ₂	9,68	9,68	9,68

ZnBCP-8 en présence de pipéridine

	S ₁	S ₂
CDCl ₃	9,17	9,24
CD ₂ Cl ₂	9,21	9,26
C ₆ D ₆	9,30	9,67
C ₆ D ₅ -CD ₃	9,27	9,56
C ₆ D ₅ -NO ₂	9,46	9,68

➤ RMN EXSY (à Pise)

Les expériences ont été réalisées sur un spectromètre Varian INOVA (14.1 T)

Les spectres 1D-EXSY ont été acquis avec un temps de mélange τ_m de 0,7 s ; les signaux à 8,9 et 9,2 ppm ont subi une inversion sélective avec une impulsion de 126-128 ms et un champ magnétique de 68 Hz.

RÉFÉRENCES

- ¹ Abraham, R. J. ; Burbridge, P. A. ; Jackson, A. H. ; Macdonald, D. B. *J. Chem. Soc. (B)* **1966**, 620-626.
- ² Hunter, C. A. ; Sanders, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- ³ Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Marchon, J.C. *Chem. Commun.* **2001**, 1644-1645.
- ⁴ Abraham, R. J ; Evans, B. ; Smith, K. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1213-1220.
- ⁵ Scheidt, W. R. ; Kastner, M. E. ; Hatano, K. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*(3), 706-709.
- ⁶ Milgrom, L. R. ; Yahioğlu, G. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*(23), 4069-4072.
- ⁷ Mazzanti, M ; Marchon, J.-C. ; Shang, ; Scheidt, W.R.; Shelnutt, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12400-12401

Chapitre IV

Caractérisation par dichroïsme circulaire électronique des chiroporphyrines bridées H₂BCP-8 et H₂BCP-9 et de leurs complexes de nickel, de zinc et de cuivre

IV.1. Rappels sur le dichroïsme circulaire

Comme nous l'avons exposé dans les chapitres II et III, la RMN du proton est un outil essentiel pour caractériser la conformation des porphyrines bases libres ou des complexes de zinc et de nickel. Elle n'apporte en revanche pas d'informations pertinentes lorsque l'on souhaite caractériser les complexes paramagnétiques car les raies sont trop larges pour que l'on puisse discerner la multiplicité et attribuer une symétrie à la porphyrine. Le spectre de RMN du complexe de Ni(II) à haut spin BCP-8 présenté sur la figure V-5, page 165 illustre cette observation. La RMN ne permet donc pas de connaître aisément la conformation des complexes paramagnétiques. Nos porphyrines étant chirales, nous avons souhaité examiner si le dichroïsme circulaire pourrait suppléer à cette limitation.

La spectroscopie de **dichroïsme circulaire** (CD) mesure la différence d'absorption par un composé chiral de la lumière polarisée circulairement **gauche** et de la lumière polarisée circulairement **droite** et ceci en fonction de la longueur d'onde.

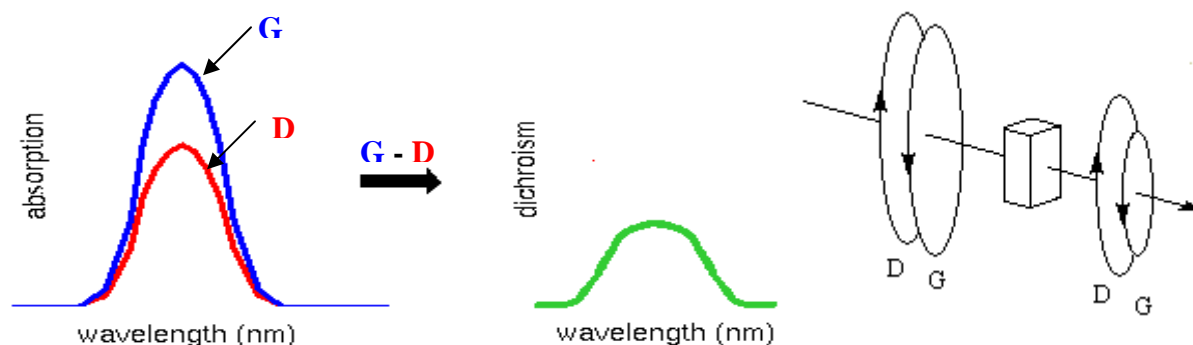


Figure IV-1. Principe de fonctionnement du dichroïsme circulaire

On désigne sous le nom d'effet Cotton¹ trois effets distincts observés lors du passage d'une lumière polarisée à travers une substance absorbante optiquement active : le dichroïsme circulaire, l'ellipticité et la dispersion rotatoire optique. Dans la suite du manuscrit, le terme "effet Cotton" désignera le ou les signaux (positifs ou négatifs) observés dans le spectre de dichroïsme circulaire.

Le phénomène de dichroïsme circulaire est particulièrement sensible à la position des atomes dans les molécules, c'est pourquoi nous pensons qu'il sera probablement très différent d'un atropoisomère à un autre. Le CD électronique (ou ECD) étudie les transitions électroniques de la molécule chirale. Dans le cas des chiroporphyrines bridées, la molécule présente deux types

de chromophores : **le cœur porphyrinique** (absorption intense vers 420-480 nm -Soret-) et **les quatre groupes carbonyle** des brides (absorption vers 220 nm).

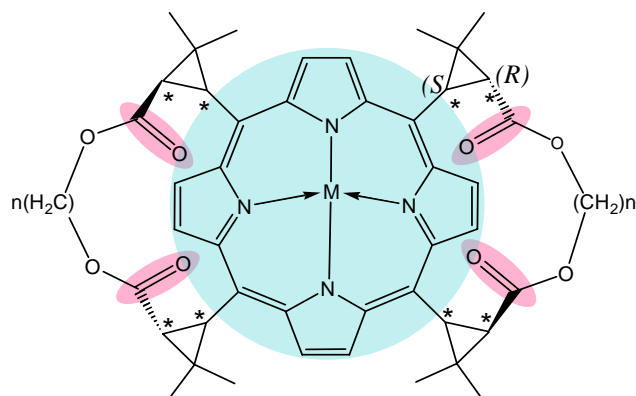
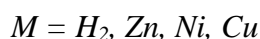


Figure IV-2. Chromophores de MBCP-n



Nous avons analysé en particulier la zone autour de la bande de Soret (chromophore porphyrinique) car elle présente l'absorption la plus intense avec un coefficient d'extinction molaire de l'ordre de $2.10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Dans la suite de ce chapitre seront présentés systématiquement de façon conjointe les spectres d'absorption UV-visible et les spectres de ECD.

Nous avons étudié en dichroïsme circulaire les chiroporphyrines bridées MBCP-n ($M = Ni, Zn, Cu, Mn$ et H_2 , $n = 8$ à 16) en solution dans le dichlorométhane. Les spectres sont enregistrés de telle sorte que l'absorbance maximale soit comprise entre 0,6 et 1,2 unités d'absorbance (UA). Afin de comparer les spectres, nous les avons normés de telle façon que l'absorbance maximale soit égale à 1 UA.

Dans ce chapitre, nous étudierons les porphyrines H_2BCP-8 et H_2BCP-9 ainsi que leurs complexes de zinc, de nickel et de cuivre. Les porphyrines ayant des brides comportant 10 à 16 carbones ont également été étudiées en dichroïsme circulaire électronique et les résultats seront présentés au chapitre VI.

IV.2 Spectres de dichroïsme circulaire électronique de H_2BCP-8 et H_2BCP-9 et de leurs complexes de zinc, de nickel et de cuivre

Les spectres d'absorption UV-vis et ECD de H_2BCP-8 et H_2BCP-9 sont présentés sur les figures IV-3 et IV-4.

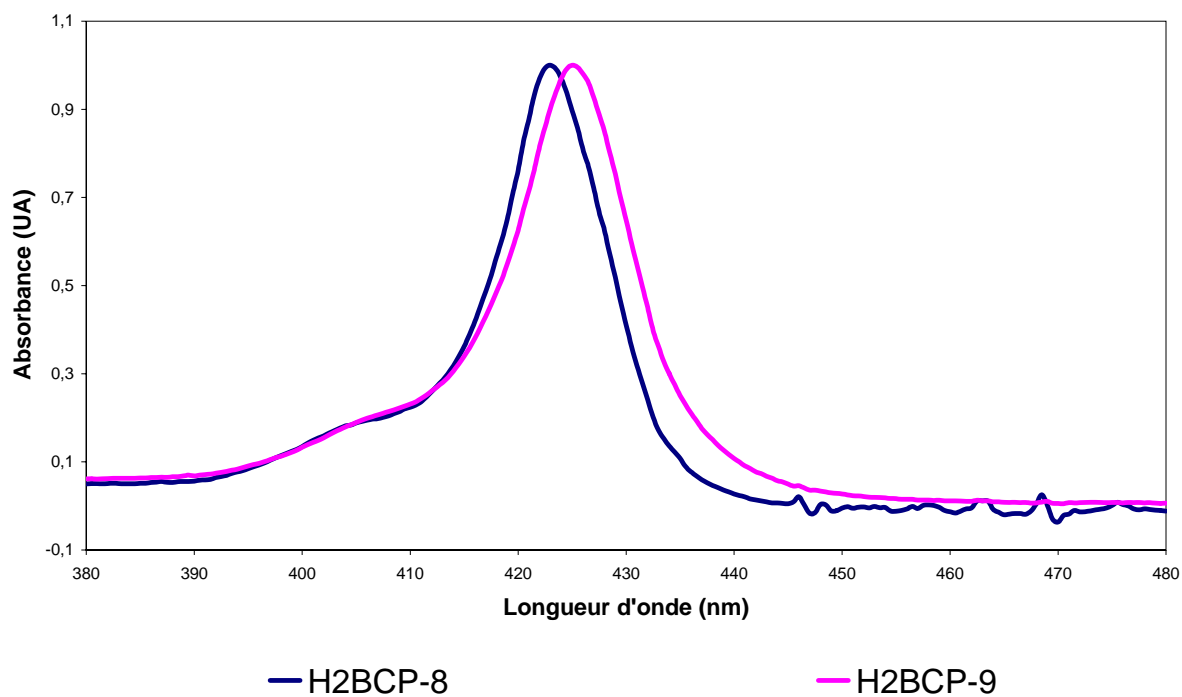


Figure IV-3. Spectres d'absorption UV-vis de H₂BCP-8 et H₂BCP-9 dans le dichlorométhane

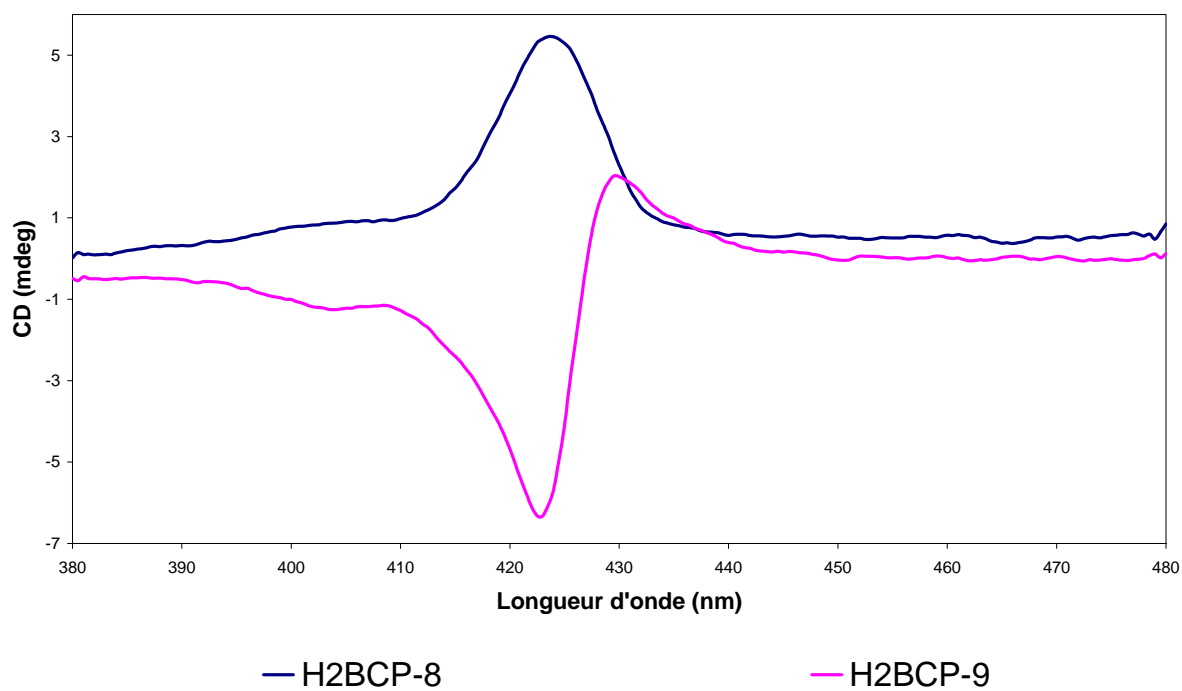


Figure IV-4. Spectres de dichroïsme circulaire électronique de H₂BCP-8 et H₂BCP-9 dans le dichlorométhane

150

Les figures IV-7 et IV-8 présentent les spectres d'absorption UV-vis et ECD des complexes de nickel NiBCP-8 et NiBCP-9.

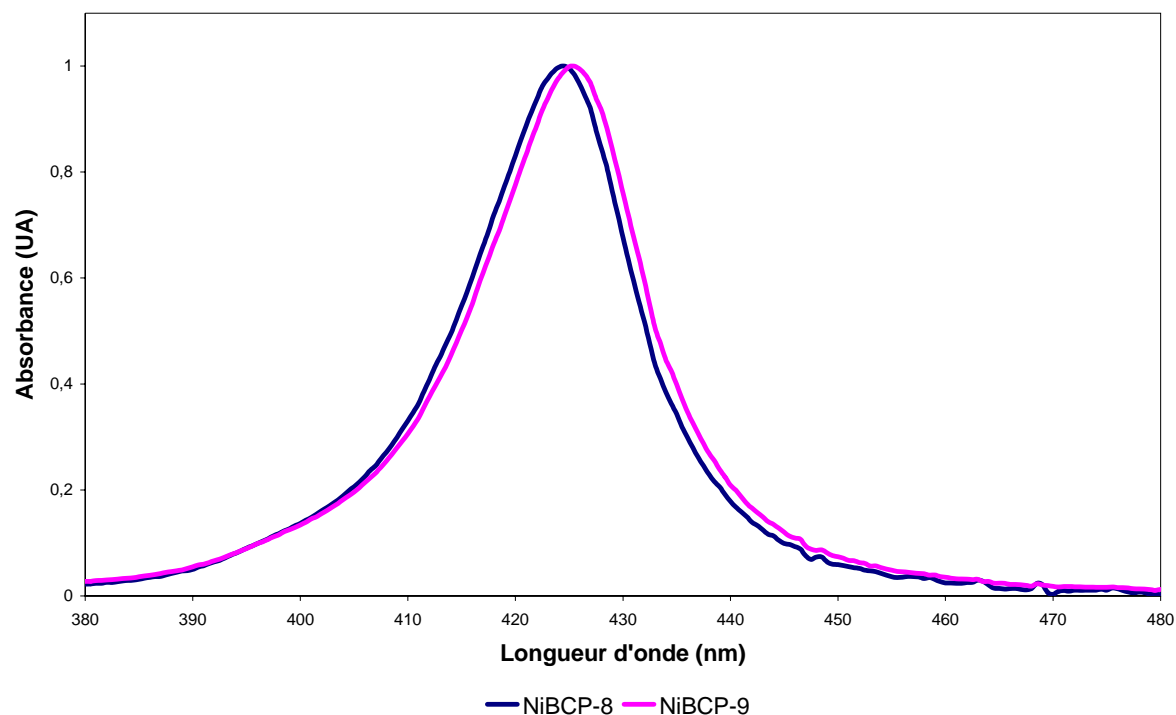


Figure IV-7. Spectres d'absorption UV-vis de NiBCP-8 et NiBCP-9 dans le dichlorométhane

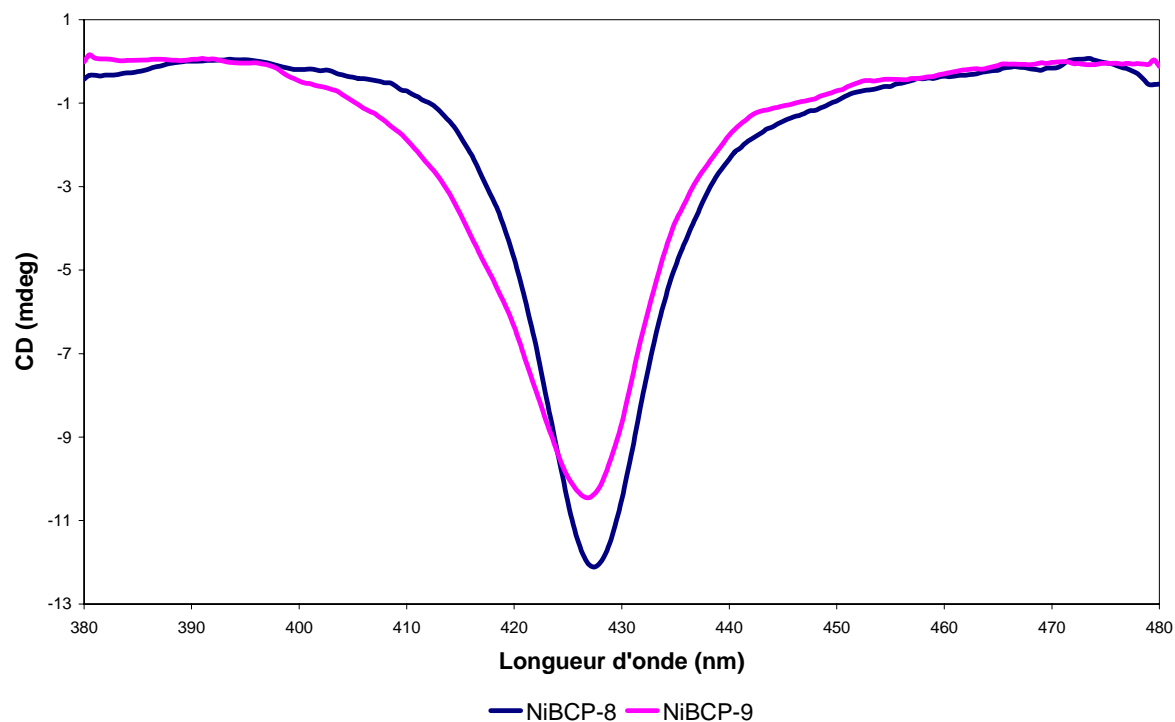


Figure IV-8. Spectres de dichroïsme circulaire électronique de NiBCP-8 et NiBCP-9 dans le dichlorométhane

Les spectres d'absorption UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique de CuBCP-8 et CuBCP-9 sont présentés sur les figures IV-9 et IV-10.

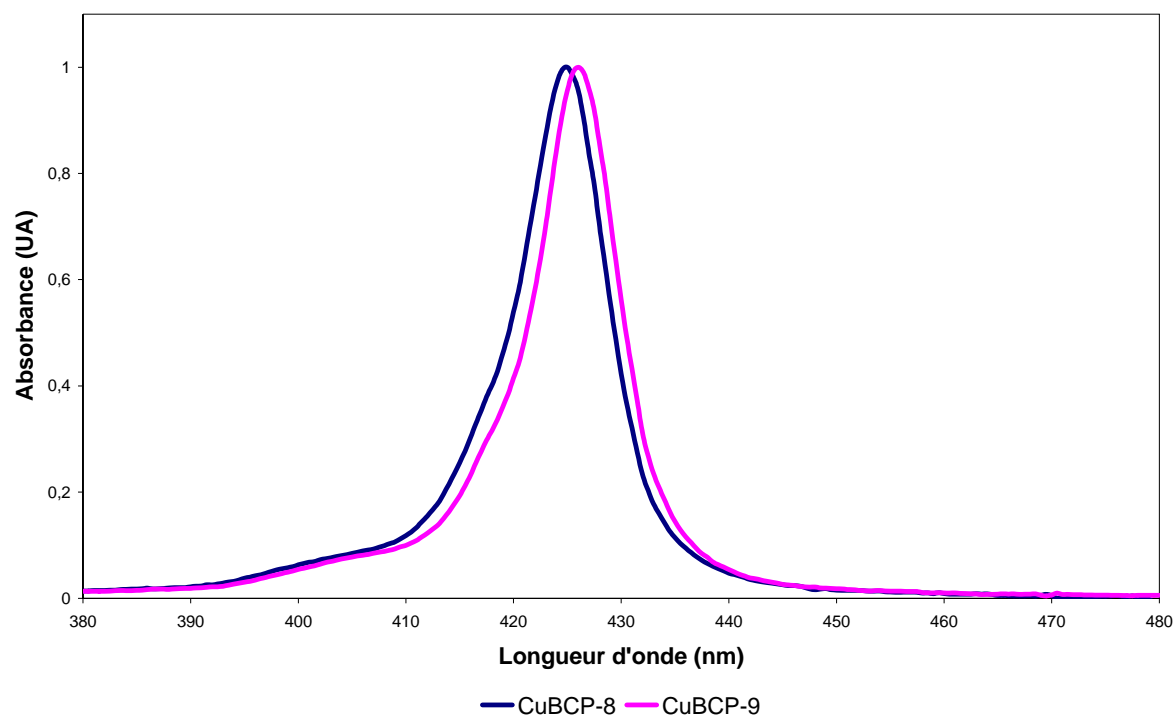


Figure IV-9. Spectres d'absorption UV-vis de CuBCP-8 et CuBCP-9 dans le dichlorométhane

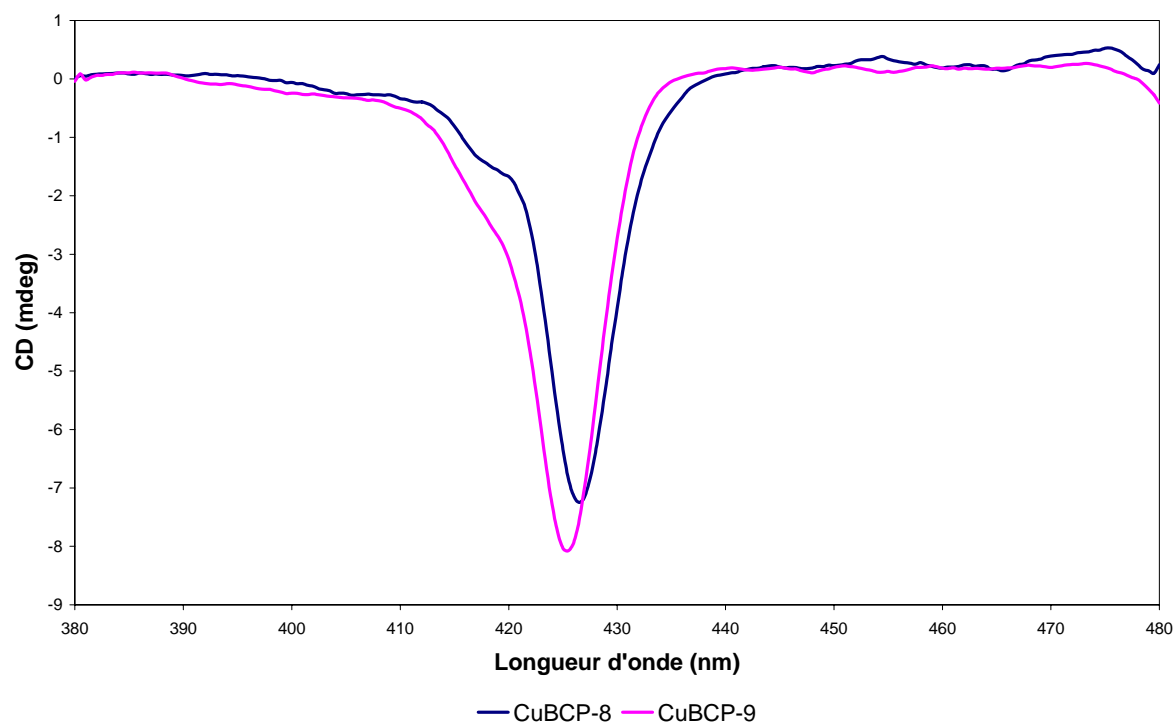


Figure IV-10. Spectres de dichroïsme circulaire électronique de CuBCP-8 et CuBCP-9 dans le dichlorométhane

Le spectre ECD de la porphyrine base libre H₂BCP-8 présente un effet Cotton positif dans la région de la bande de Soret (figure IV-4). Pour ce composé en solution dans le dichlorométhane, l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ est majoritaire en solution (voir chapitre III, page 114).

Au contraire, le spectre ECD de H₂BCP-9, de conformation $\alpha\beta\alpha\beta$ présente un signal ECD négatif intense vers 423 nm et un lobe positif peu intense vers 430 nm (figure IV-4).

De façon analogue, un effet Cotton positif est observé pour ZnBCP-8 dont l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ est majoritaire tandis qu'un signal négatif, avec une faible contribution positive vers 435 nm, est observé pour $\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-9 (figure IV-6).

Les spectres des complexes de nickel NiBCP-8 et NiBCP-9, tous deux de conformation $\alpha\beta\alpha\beta$, présentent un effet Cotton négatif (figure IV-8).

Ainsi, la contribution principale (la plus intense) du spectre de dichroïsme circulaire électronique au voisinage de la bande de Soret semble être corrélée à la conformation moléculaire : l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ donne lieu à un effet Cotton négatif, ceci indépendamment du métal central et la longueur de la bride tandis que l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ donne lieu à un effet Cotton positif.

Dans le cas des complexes de cuivre, paramagnétiques, la RMN n'apporte pas d'informations quant à la symétrie du complexe. Pour ces complexes, nous ne disposons en outre d'aucune structure cristallographique. Toutefois, il paraît raisonnable de conclure que les complexes de cuivre(II) CuBCP-8 et CuBCP-9 qui présentent tous deux un spectre de ECD négatif au voisinage de la bande de Soret sont vraisemblablement de conformation $\alpha\beta\alpha\beta$ (figure IV-10). Les chiroporphyrines de cuivre de première génération CuTMCP existent d'ailleurs sous la forme de cet atropoisomère. Leur structure RX est présentée sur la figure VI-8, page 208.

Afin de mieux comprendre la corrélation entre le signal ECD dans la région de Soret et la conformation, il a paru utile de calculer les différentes contributions au dichroïsme circulaire. Ces calculs ont pu être réalisés pour NiBCP-8 et ZnBCP-8 pour lesquels nous disposions de structures cristallographiques. Ce travail a été effectué par Lorenzo di Bari et Gennaro

Pescitelli de l'université de Pise (Italie). L'essentiel des résultats obtenus est décrit dans l'annexe 2 et un résumé est présenté ci-après.

Du fait de la présence de centres asymétriques proches des chromophores (cœur porphyrinique et carbonyles), le macrocycle et les groupes carbonyle sont sujets à des déformations asymétriques qui les rendent intrinsèquement chiraux. La contribution de la **chiralité intrinsèque** au ECD dans la région de Soret a pu être calculée.

Par ailleurs, l'activité optique résulte de l'interaction de différentes transitions électroniques qui donnent naissance à des moments de transitions dipolaires électriques et magnétiques. Le pouvoir rotationnel peut être calculé approximativement comme la somme de trois composantes :

- le **mécanisme de couplage excitonique** : le chromophore porphyrinique subit une transition dipolaire électrique qui est couplée avec d'autres transitions dipolaires électriques ailleurs dans la molécule ;
- le **mécanisme de couplage dynamique** : le chromophore subit une transition dipolaire électrique qui est couplée avec une transition dipolaire magnétique ailleurs dans la molécule (ou vice-versa) ;
- le **mécanisme de couplage statique** : différents moments de transition dipolaires électriques et magnétiques du chromophore peuvent interagir en raison de la perturbation exercée par l'environnement chiral.

L'analyse des structures des complexes de zinc et de nickel a permis de prendre en compte ces différents mécanismes et de déterminer dans chaque cas, lesquels étaient prépondérants. Ainsi, les calculs ont conduit aux conclusions suivantes :

- pour ZnBCP-8, pour lequel nous observons un effet Cotton positif, le ECD semble principalement dû à la chiralité intrinsèque de la porphyrine
- pour NiBCP-8 la contribution de la chiralité intrinsèque de la porphyrine est très faible et le couplage dynamique semble être le facteur prédominant du signal ECD négatif.

IV.3. Conclusion

Le dichroïsme circulaire électronique se révèle être un outil spectroscopique très intéressant pour déterminer la conformation des chiroporphyrines bridées. Nous avons observé que l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ donne lieu à un effet Cotton positif dans la région de Soret tandis qu'un signal négatif semble caractéristique de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. Nous avons également pu observer que le signe de l'effet Cotton semble indépendant du métal complexé et de la longueur de la bride.

L'analyse de ZnBCP-8 et NiBCP-8 par des calculs semi-empiriques et de TDDFT montre que les propriétés chiro-optiques de ces composés ont une origine complexe. La difficulté réside dans le fait que dans ces chiroporphyrines bridées, un chromophore porphyrinique intrinsèquement chiral est situé dans un environnement chiral multichromophorique.

Dans la suite de notre travail, la spectroscopie ECD a été utilisée afin de caractériser la conformation des complexes de manganèse (dans le système bistable Mn(III/II)BCP-8) et du complexe de nickel paramagnétique Ni(pip)BCP-8 étudiés au chapitre V.

Partie expérimentale

- Les **spectres d'absorption UV-visible** et de **dichroïsme circulaire électronique** sont réalisés sur un spectromètre Chirscan de Applied Photophysics. Pour chaque échantillon, les deux spectres sont acquis simultanément. Les solutions de porphyrine sont placées dans des cuves en quartz ayant un trajet optique de 1 mm. Les concentrations des solutions sont ajustées de sorte à obtenir une absorbance maximale comprise entre 0,6 et 1,2 UA. Chaque spectre est enregistré plusieurs fois (au minimum trois) et les données sont moyennées. Les spectres ECD et UV-vis sont ensuite normalisés de telle façon que l'absorbance maximale soit égale à 1. On soustrait le blanc puis les données sont lissées en utilisant un algorithme de Savitsky-Golay. Nous vérifions dans tous les cas que le résidu, c'est-à-dire la différence entre le spectre brut et le spectre lissé, est réparti de façon aléatoire autour de zéro afin de confirmer que le lissage ne distord pas les données.
- Les **synthèses des bases libres H₂BCP-8 et H₂BCP-9 ainsi que de leurs complexes de nickel et de zinc** sont décrites dans la partie expérimentale du chapitre II. La synthèse des complexes de cuivre est décrite ci-après.
- **Synthèse de CuBCP-n**

20 mg de base libre sont dissous dans 10 mL dichlorométhane (1éq) et 40 mg de chlorure de cuivre(I) hexahydraté (20 éq) sont dissous dans 10 mL d'éthanol. Les deux solutions sont mélangées et agitées à température ambiante pendant 4 h. Le mélange est ensuite évaporé à sec, repris au dichlorométhane et filtré sur célite. Le filtrat est évaporé à sec et chromatographié sur colonne ou plaque préparative de silice éluee au CH₂Cl₂. Le rendement de la métallation est environ de 95 %.

CuBCP-8

C₆₀H₇₂N₄O₈Cu (M : 1039.5). MS (ES) m/z 1040.3 (MH⁺) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} /nm 428 (Soret), 558, 592;

CuBCP-9

C₆₂H₇₆N₄O₈Cu (M : 1068.5). MS (ES) m/z 1067.3 (M⁺) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} /nm 429 (Soret), 560, 595;

➤ **Extrema des spectres d'absorption UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique**

H₂BCP-8 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 423 nm ; ECD : signal positif à 424 nm (intensité 5,4 mdeg)

H₂BCP-9 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 425 nm ; ECD : signal négatif à 423 nm (intensité -6,3 mdeg)
signal positif à 430 nm (intensité 2,0 mdeg)

ZnBCP-8 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 426 nm ; ECD : signal positif à 428 nm (intensité 8,0 mdeg)

ZnBCP-9 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 428,5 nm ; ECD : signal négatif à 427 nm (intensité -8,5 mdeg)
signal positif à 434 nm (intensité 1,7 mdeg)

NiBCP-8 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 424,5 nm ; ECD : signal négatif à 427 nm (intensité -12,1 mdeg)

NiBCP-9 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 425,5 nm ; ECD : signal négatif à 426,5 nm (intensité -10,5 mdeg)

CuBCP-8 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 424,5 nm ; ECD : signal négatif à 426,5 nm (intensité -7,2 mdeg)

CuBCP-9 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 426 nm ; ECD : signal négatif à 425,5 nm (intensité -8,1 mdeg)

RÉFÉRENCE

¹ Snatzke, G. ; Woody, R. dans "Circular Dichroism: Principles and Applications, Second Edition", édité by Nina Berova, Koji Nakanishi, and Robert Woody, J; Wiley and sons, New York, 2002, chapitre 1, p 28-35.

Chapitre V

Contrôle de la forme moléculaire des chiroporphyrines bridées

V.1. Introduction

Les chiroporphyrines bridées peuvent exister sous la forme de plusieurs atropoisomères ($\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha\alpha\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\beta\beta$) selon l'orientation prise par les substituants de la porphyrine. Nous avons pu observer une flexibilité particulière pour le ligand BCP-8 puisque suivant le métal complexé, la porphyrine n'adopte pas la même conformation.

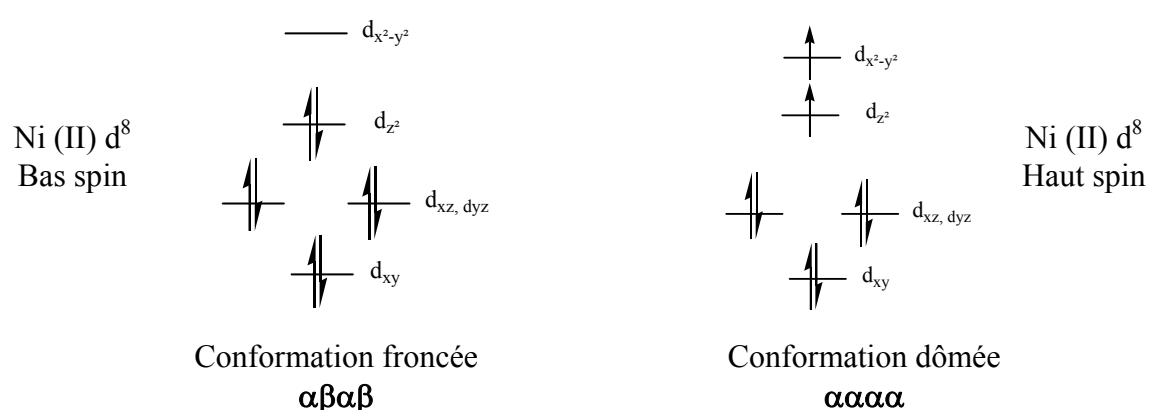
En effet, le complexe de zinc ZnBCP-8 à l'état solide adopte une conformation de type $\alpha\alpha\alpha\alpha$ avec les brides reliant deux substituants voisins sur la même face de la porphyrine tandis que le complexe de nickel NiBCP-8 a été isolé sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ dont les brides relient des substituants voisins situés sur les faces opposées de la porphyrine.

Il est usuel que l'insertion d'un métal dans une porphyrine induise des déformations du cœur du macrocycle de type froncée, dômée, en forme de vague, de selle de cheval ou une combinaison de ces déformations¹. En général l'orientation des substituants de la porphyrine ne s'en trouve pas affectée. La différence marquante observée dans le cas des chiroporphyrines lorsque l'on substitue le Ni(II) au Zn(II) pourrait être liée aux exigences de coordination des deux métaux et aux contraintes liées aux brides courtes (8 atomes de carbone).

En effet, comme nous l'avons exposé dans la conclusion du chapitre II, le zinc(II) possède une configuration électronique d^{10} et forme des liaisons Zn-N longues avec les azotes de la porphyrines (Zn-N = 2,036(5) Å en moyenne) ce qui est compatible avec la forme légèrement dômée de la porphyrine en conformation $\alpha\alpha\alpha\alpha$. En revanche, le Ni(II), de configuration électronique d^8 , possède une orbitale antiliante $d_{x^2-y^2}$ vacante qui impose des liaisons courtes avec les azotes de la porphyrine (Ni-N = 1,916(5) Å en moyenne). Ces liaisons courtes imposent à leur tour une déformation froncée du macrocycle. Cette forme du cœur porphyrinique force visiblement les brides à adopter une conformation de type $\alpha\beta\alpha\beta$.

En se basant sur ces observations pour ZnBCP-8 et NiBCP-8, nous avons envisagé de pouvoir contrôler la forme moléculaire de la porphyrine en contrôlant la taille du métal inséré au cœur du ligand. Nous avons envisagé pour cela deux voies possibles qui sont décrites ci-après.

La première voie concerne le complexe de nickel NiBCP-8. En effet, l'ajout d'une base axiale comme la pipéridine pourrait induire la conversion en un complexe paramagnétique avec une configuration électronique à haut spin $d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^1$ pour le nickel(II). Les porphyrines de nickel(II) à haut spin présentent en général un cœur expansé avec une distance Ni-N moyenne comprise entre 2,04 et 2,07 Å. Ce nickel à haut spin aurait donc une taille comparable à celle du zinc(II) et on s'attendrait alors à ce que cela induise une déformation du cœur porphyrinique, conduisant à une isomérisation de la chiroporphyrine en conformation $\alpha\alpha\alpha\alpha$. Le changement envisagé est résumé sur la figure V-1 et le résultat des expériences réalisées est présenté au paragraphe V.2.



*Figure V-1. Configuration électronique du nickel(II) :
à gauche, à bas spin et à droite, à haut spin*

La seconde possibilité que nous avons envisagée pour induire un changement de la forme moléculaire repose sur le système rédox Mn(III/II)BCP-8. Nous pensons que le manganèse(III) de configuration électronique d^4 à haut spin pourrait avoir une taille comparable à celle du nickel(II) au sein de la porphyrine puisque son orbitale $d_{x^2-y^2}$ est elle aussi vacante. Nous pourrions donc nous attendre à ce que la chiroporphyrine de manganèse(III) adopte la conformation $\alpha\beta\alpha\beta$. Le manganèse(II) en revanche de configuration d^5 à haut spin aurait une taille plus proche de celle du zinc(II) puisque son orbitale $d_{x^2-y^2}$ est occupée par un électron, c'est pourquoi nous pensons que le complexe porphyrinique pourrait adopter la conformation $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

Ainsi par un simple transfert d'électron sur le métal central nous espérons pouvoir contrôler la forme moléculaire du ligand comme cela est exposé sur la figure V-2 représentant une hypothétique commutation de la conformation.

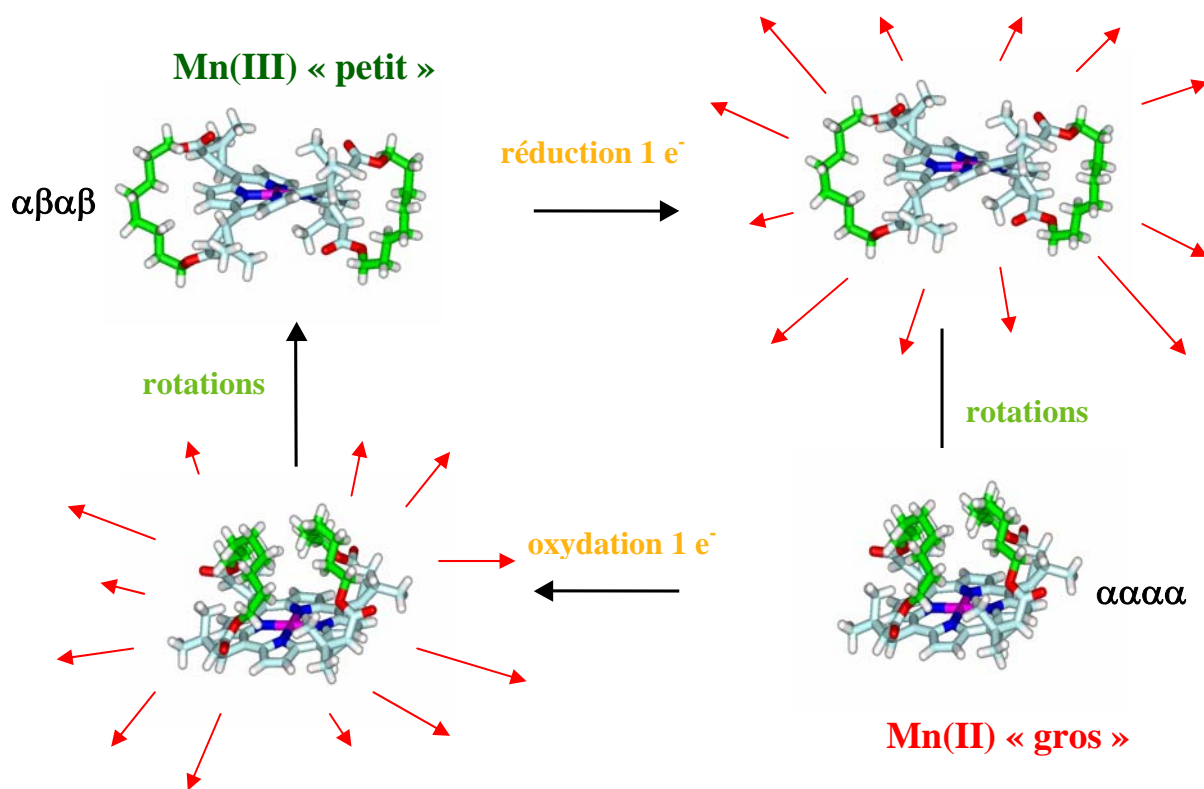


Figure V-2. Cycle hypothétique de commutation moléculaire de Mn(III/II)BCP-8

Sur la base des hypothèses formulées, nous pensons que la réduction du Mn(III) au sein de la porphyrine entraînera une déformation induisant la rotation des substituants *méso*. La transformation inverse est envisagée après réduction du Mn(II).

Les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des complexes de manganèse BCP-8 sont présentés au paragraphe V.3.

V.2. Complexes de nickel BCP-8

Le complexe de nickel NiBCP-8 est synthétisé par métallation de la base libre H₂BCP-8 tel que cela est décrit au chapitre II. Nous avons observé que le complexe de nickel (II) à bas spin BCP-8 existe exclusivement sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. Le spectre de dichroïsme circulaire électronique de NiBCP-8 dans le dichlorométhane montre un effet Cotton négatif dans la zone de l'absorption de Soret. Ce spectre est présenté sur la figure IV-8, page 148. Le spectre UV-visible de NiBCP-8 dans le dichlorométhane, présenté sur la figure V-3, montre une bande de Soret à 428 nm et deux bandes Q à 549 et 588 nm.

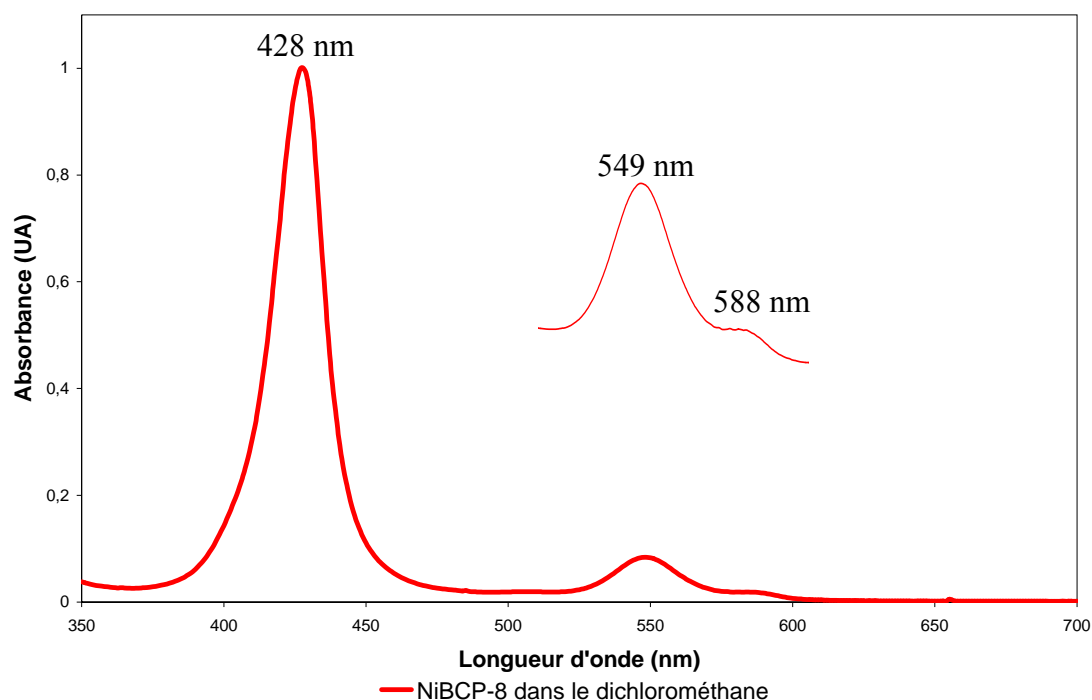


Figure V-3. Spectre d'absorption UV-visible de NiBCP-8 dans le dichlorométhane

Nous avons ensuite étudié ce complexe de nickel(II) en solution dans un solvant coordonnant, la pipéridine. Le spectre d'absorption UV-visible de NiBCP-8 en solution dans la pipéridine montre que la porphyrine est partiellement convertie en complexe coordonné en position axiale. Sur ce spectre, présenté sur la figure V-4, nous pouvons observer deux bandes d'absorption intenses : la première à 428 nm correspond à NiBCP-8 plan carré et la seconde à 450 nm correspond au complexe penta ou hexacoordiné avec la pipéridine. Nous observons également trois bandes Q à 547, 587 et 627 nm. Les deux premières bandes Q correspondent à l'espèce tétracoordinée et la troisième bande à 627 nm peut vraisemblablement être attribuée au complexe coordonné à la pipéridine.

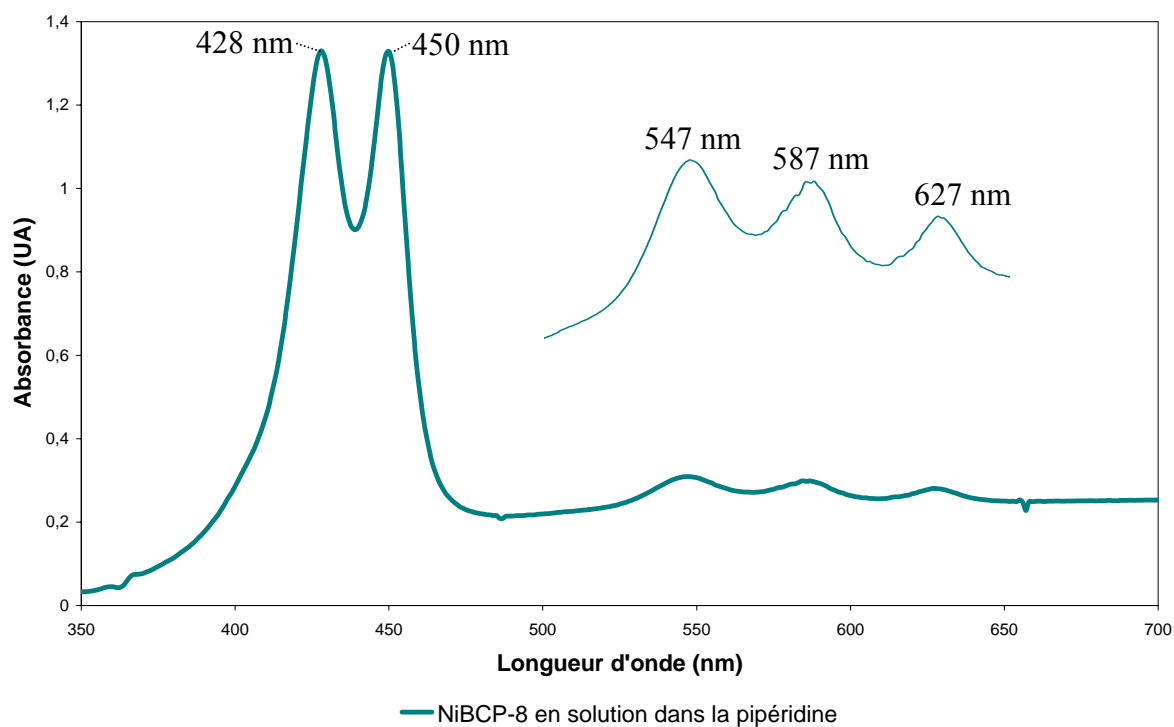


Figure V-4. Spectre de NiBCP-8 en solution dans la pipéridine

L'analyse du complexe NiBCP-8 en solution dans la pipéridine deutérée ($C_5D_{10}ND$) par RMN 1H 500 MHz a été réalisée par Stéphanie Gazeau^{2a} et le spectre obtenu est présenté sur la figure V-5.

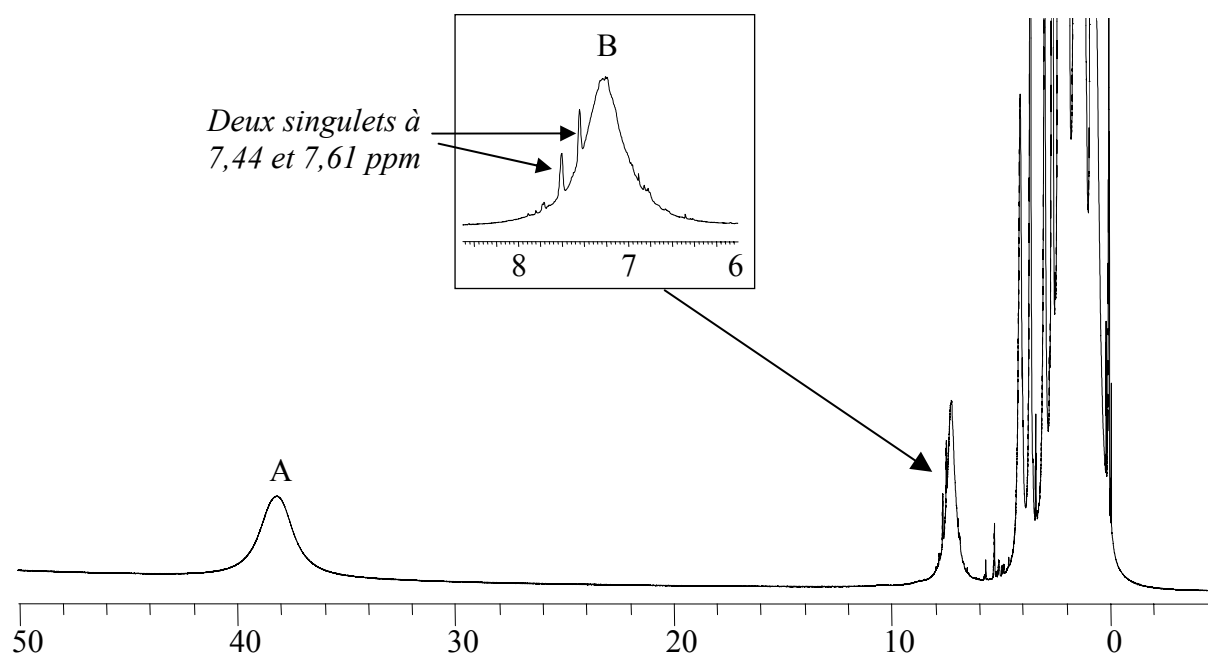


Figure V-5. Spectre RMN 1H 500MHz de NiBCP-8 dans la pipéridine D_{11}

Le spectre de RMN ^1H de NiBCP-8 dans la pipéridine deutérée montre un pic large vers 40 ppm (désigné par A) pour les protons β -pyrroliques qui témoigne de la conversion partielle en complexe paramagnétique. Deux singulets à 7,44 et 7,61 ppm que nous avons attribué aux protons β -pyrroliques de l'espèce tétracoordinée diamagnétique résiduelle ont également été observés. Les deux complexes (diamagnétiques et paramagnétiques) ne semblent pas en échange rapide à l'échelle de temps de la RMN puisque l'on observe des signaux distincts. Ceci nous laisse penser qu'il est probable que ces complexes présentent des conformations différentes. Cependant, pour le complexe à haut spin, compte tenu de la largeur des raies de RMN, nous ne pouvons pas déterminer une multiplicité et donc déduire la symétrie de la porphyrine. C'est pourquoi, nous avons poursuivi l'investigation en étudiant NiBCP-8 en solution dans la pipéridine par spectroscopie de dichroïsme circulaire électronique.

La figure V-7 montre le spectre obtenu, comparé avec le spectre de NiBCP-8 dans le dichlorométhane. Les spectres d'absorption UV-visible correspondants sont présentés sur la figure V-6.

Sur le spectre ECD de NiBCP-8 dans la pipéridine, nous pouvons observer un effet Cotton négatif vers 427 nm, un autre vers 442 nm et un effet Cotton positif vers 451 nm. Le lobe négatif à 427 nm correspond selon toute vraisemblance à NiBCP-8 tétracoordonné de conformation $\alpha\beta\alpha\beta$. Pour l'espèce penta ou hexacoordonnée, que l'on désignera par Ni(pip)BCP-8, nous pouvons donc observer un signal CD composite avec un lobe négatif et un lobe positif. Si nous prenons en compte la corrélation proposée au chapitre IV entre le signe de l'effet Cotton et la conformation des chiroporphyrines, nous proposons que le lobe négatif correspond à l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ de Ni(pip)BCP-8 et le lobe positif à l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

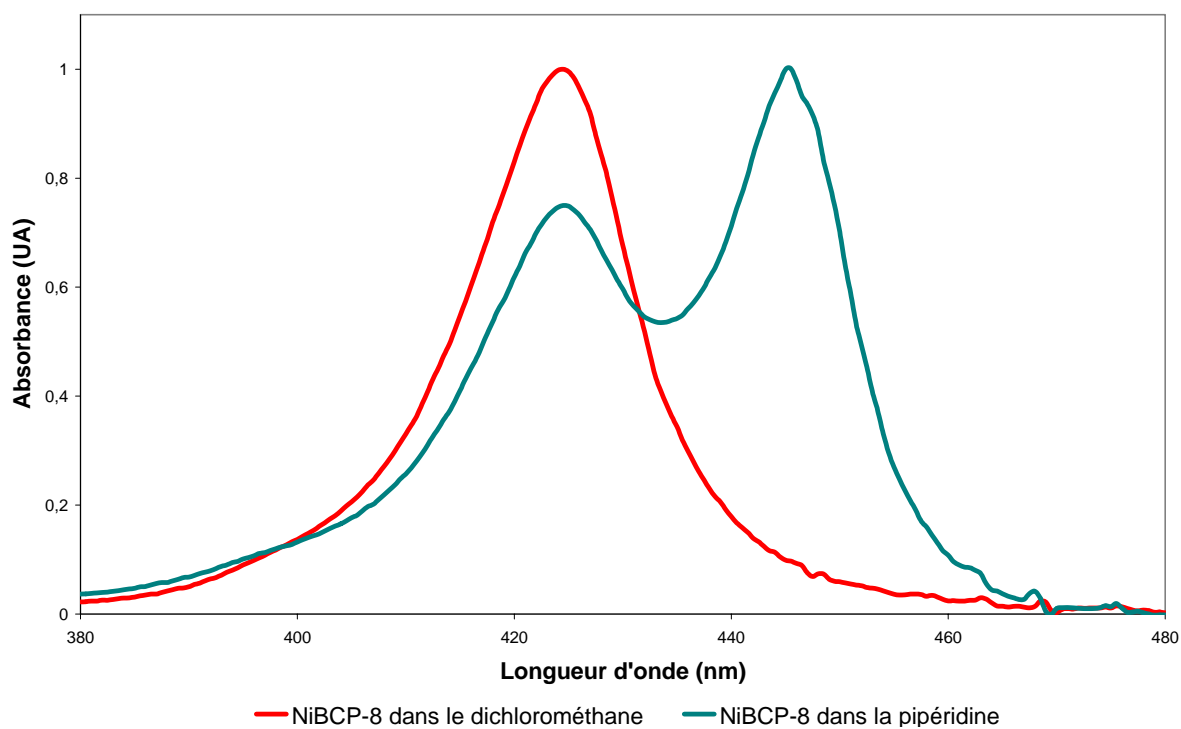


Figure V-6. Spectres d'absorption UV-visible de NiBCP-8 en solution dans le dichlorométhane et dans la pipéridine

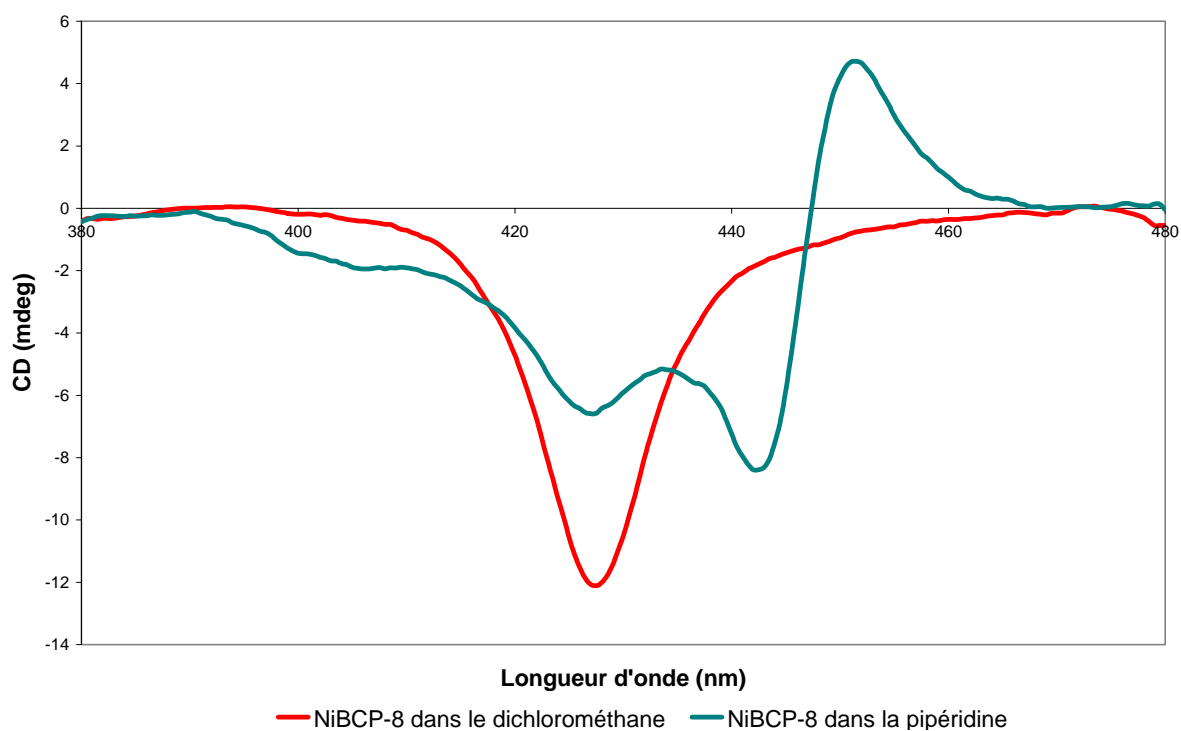


Figure V-7. Spectres de dichroïsme circulaire électronique de NiBCP-8 en solution dans le dichlorométhane et dans la pipéridine

Nous avons comparé le spectre ECD de Ni(pip)BCP-8 à celui du complexe analogue de zinc coordonné à la pipéridine que nous avons décrit au paragraphe III-2, page 124. Le spectre de dichroïsme circulaire électronique de Zn(pip)BCP-8 est présenté sur la figure V-9. Le spectre de NiBCP-8 dans la pipéridine est repris pour une meilleure comparaison. Les spectres d'absorption UV-visible correspondants sont présentés sur la figure V-8.

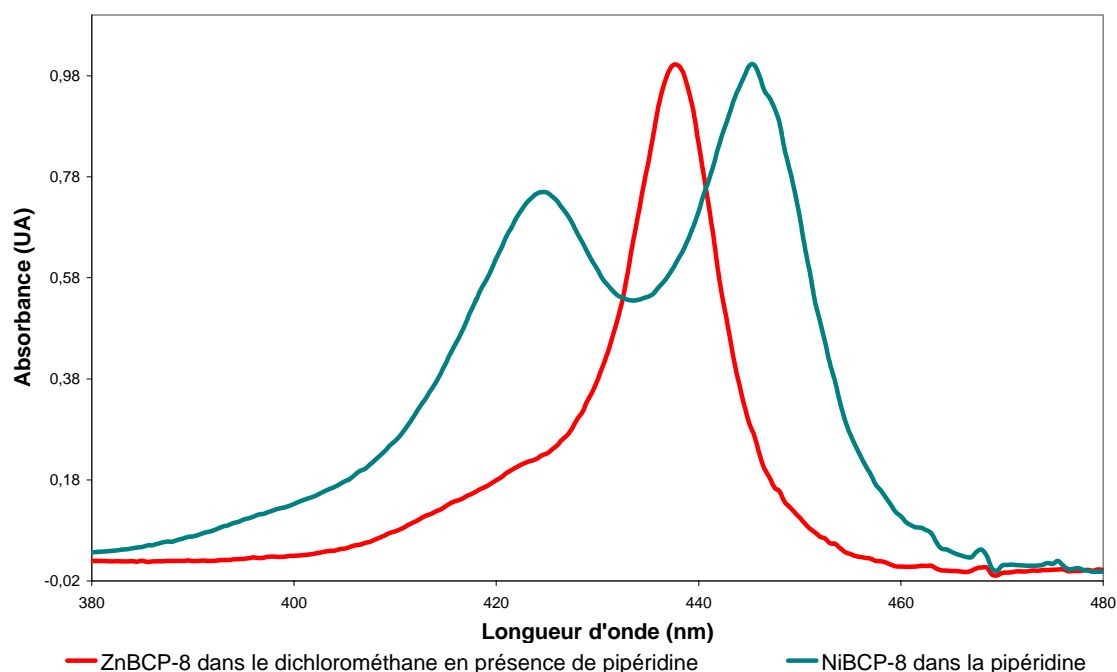


Figure V-8. Spectres d'absorption UV-visible de NiBCP-8 en solution dans la pipéridine et de ZnBCP-8 dans le dichlorométhane en présence de pipéridine

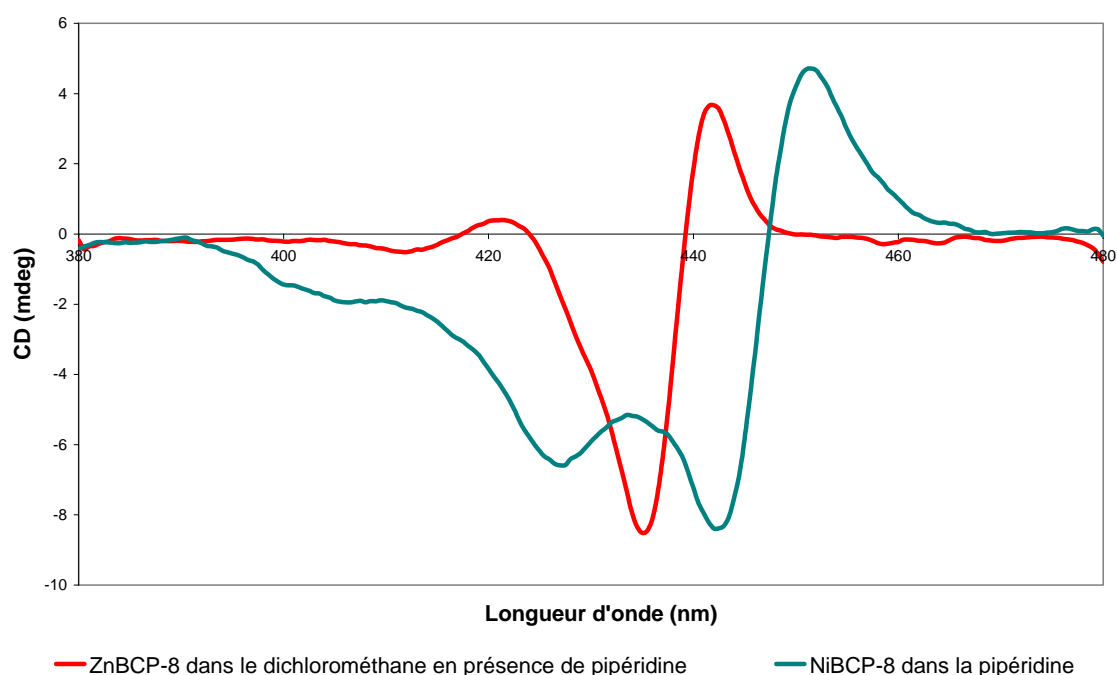


Figure V-9. Spectres de dichroïsme circulaire électronique de NiBCP-8 en solution dans la pipéridine et de ZnBCP-8 dans le dichlorométhane en présence de pipéridine

Pour le complexe de zinc, comme nous l'avons mentionné au chapitre III, 2% de pipéridine (en volume) dans le dichlorométhane suffisent pour obtenir 100 % de complexe pentacoordiné Zn(pip)BCP-8. Le spectre d'absorption UV-Visible montre donc une seule bande de Soret à 439 nm. Dans la zone spectrale de la transition de Soret, nous pouvons observer sur le spectre ECD une contribution négative à 435 nm et une contribution positive à 442 nm. Comme précédemment, nous pouvons penser que le lobe négatif correspond à l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ de Zn(pip)BCP-8 et le lobe positif correspondrait à $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -Zn(pip)BCP-8.

Enfin, nous pouvons surtout observer une grande similitude entre les signaux ECD de Zn(pip)BCP-8 et de Ni(pip)BCP-8. Cela nous laisse penser que ces composés présentent des distributions d'atropoisomères très voisines. Le composé Zn(pip)BCP-8 étant diamagnétique, nous l'avons étudié en RMN ^1H 500 MHz dans le dichlorométhane deutéré en présence de pipéridine (voir chapitre III, page 124). Dans ce mélange de solvants, nous avons observé la présence de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ à hauteur de 42 % environ. Nous avons observé des pics correspondant à d'autres atropoisomères (vraisemblablement $\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\beta\beta$) mais nous n'avons pas pu les identifier individuellement et les quantifier.

En conclusion, en corrélant les informations apportées par le dichroïsme circulaire et par la RMN, nous pouvons penser que le complexe de zinc pentacoordiné Zn(pip)BCP-8 existe sous la forme d'un mélange d'atropoisomères dont les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ seraient les principaux. Compte tenu de la grande similitude entre les spectres ECD de Ni(pip)BCP-8 et Zn(pip)BCP-8, il est vraisemblable que le complexe de nickel(II) à haut spin (coordinée à la pipéridine) soit également un mélange des atropoisomères $\alpha\beta\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (et probablement aussi quelques pourcents de $\alpha\alpha\beta\beta$ et $\alpha\alpha\alpha\beta$).

Ainsi nous avons montré que la présence d'un ligand axial sur la porphyrine de nickel NiBCP-8, induisant un changement d'état de spin du métal central, a provoqué un changement de conformation important du ligand. La commutation moléculaire $\alpha\beta\alpha\beta \longrightarrow \alpha\alpha\alpha\alpha$ que nous avons prédite a bien eu lieu mais seulement partiellement.

V.3. Complexes de manganèse BCP-8.

Après avoir étudié les changements de conformation des complexes de nickel, nous nous sommes intéressés à un deuxième système susceptible de faire l'objet d'une commutation moléculaire, les complexes de manganèse. La synthèse et la caractérisation des complexes des chiroporphyrines bridées de manganèse II et III sont décrites ci-après.

V.3.1. Synthèse et caractérisation du complexe Mn(III)ClBCP-8

Pour obtenir un complexe de manganèse, la base libre H₂BCP-8 est métallée dans un mélange dichlorométhane / éthanol en présence de dichlorure de manganèse tétrahydraté à reflux pendant 3 à 6 jours. Pour cette métallation, il est préférable d'utiliser un sel de Mn(II) et de travailler sous flux d'argon car le manganèse au degré d'oxydation (II) semble s'insérer beaucoup plus facilement dans la porphyrine que le Mn(III). Le complexe est ensuite laissé à l'air. La solution de porphyrine dans le dichlorométhane est lavée avec une solution aqueuse de chlorure de sodium. La porphyrine de manganèse obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne ou plaques préparatives de silice éluées au dichlorométhane / éthanol 9 : 1. Le produit est caractérisé dans un premier temps par spectroscopie UV-visible et par spectrométrie de masse de type électro-nébulisation en mode positif, c'est-à-dire pour la détection de cations et de radicaux-cations. On vérifie alors qu'il s'agit du complexe Mn(III)ClBCP-8. Le spectre d'absorption UV-Vis est présenté sur la figure V-10.

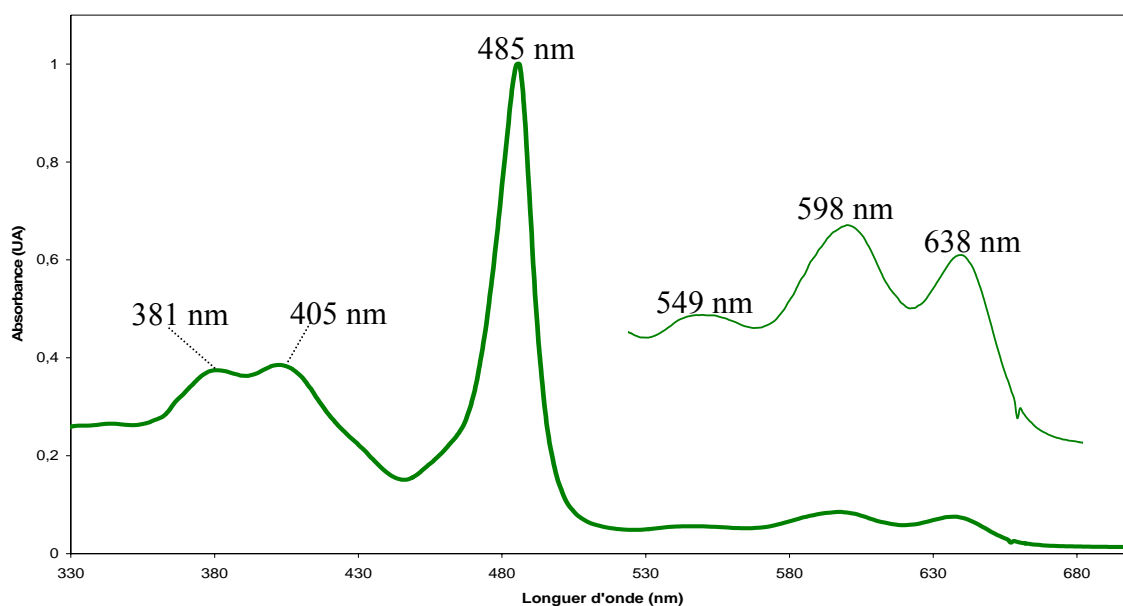


Figure V-10. Spectre d'absorption UV-Vis de MnClBCP-8 dans le dichlorométhane

Ce spectre d'absorption UV-Vis présente une bande de Soret vers 485 nm, trois bandes Q à 549, 598 et 638 nm et deux bandes de transfert de charge à 381 et 405 nm. Ce spectre peut être classé dans la catégorie « *hyper de type d* »³. Cette désignation s'applique à tous les spectres de porphyrines présentant les mêmes types de transitions électronique. Ce spectre est caractéristique d'une porphyrine de manganèse(III) et les longueurs d'onde des transitions électroniques sont caractéristiques d'un ligand axial chloré⁴.

Le spectre de masse de ce produit est présenté sur la figure V-11.

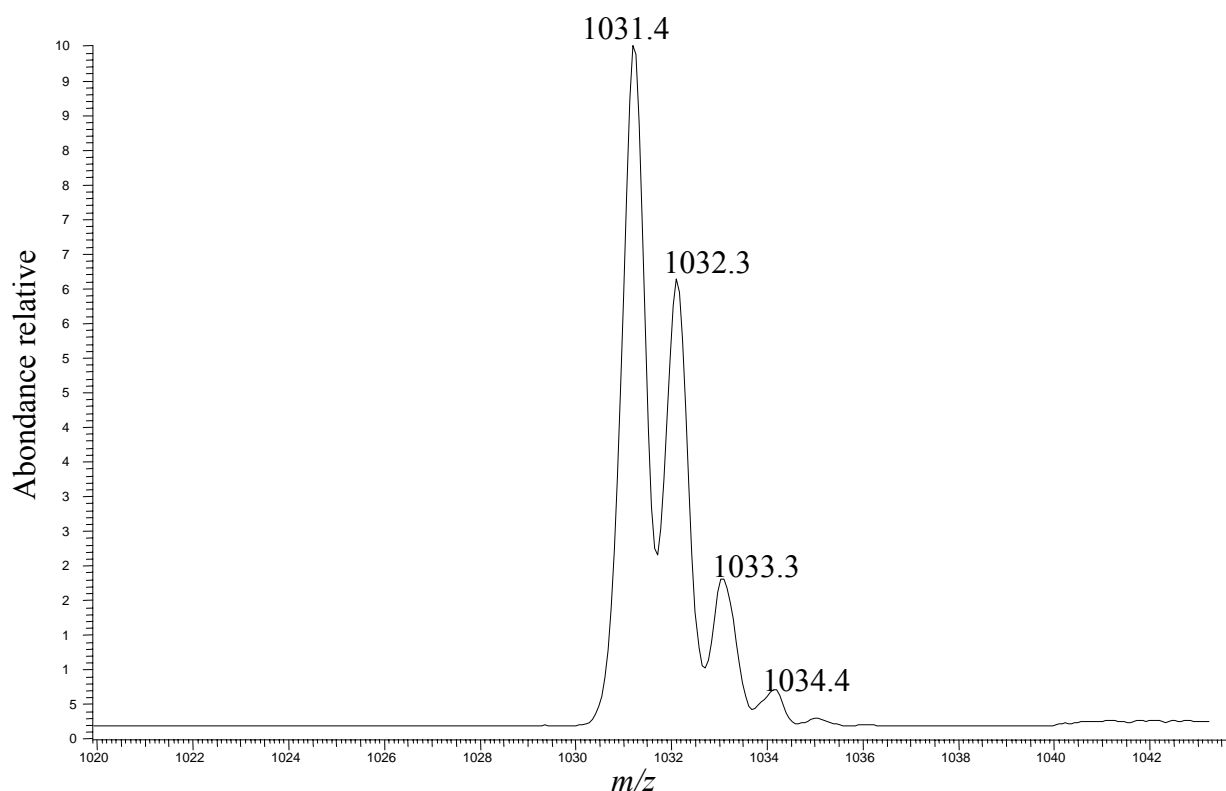


Figure V-11. Massif isotopique mesuré pour MnClBCP-8 dans CH_2Cl_2 en présence de MeOH

Le spectre de masse montre un pic moléculaire de la métalloporphyrine à $m/z = 1031,4$. Il s'agit donc vraisemblablement du fragment MnBCP-8, soit la porphyrine sans ligand axial. Le ligand axial Cl^- est très labile mais dans certaines conditions, nous pouvons tout de même observer un pic à 1066,4 qui correspondrait au radical cation $[\text{MnClBCP-8}]^+$.

Si l'on suppose que le manganèse est au degré d'oxydation II, alors [MnBCP-8] est un fragment neutre ; il peut s'ioniser en radical cation $[\text{MnBCP-8}]^{\cdot+}$ à $m/z = 1031$ et en cation $[\text{MnBCP-8} + \text{H}^+]$ à $m/z = 1032$. En présence d'un solvant protique comme le méthanol, nous observerions uniquement le pic moléculaire à $m/z = 1032,5$. La figure V-12 montre le massif isotopique théorique correspondant à $[\text{MnBCP-8} + \text{H}^+]$, c'est-à-dire $\text{C}_{60}\text{H}_{73}\text{N}_4\text{O}_8\text{Mn}$.

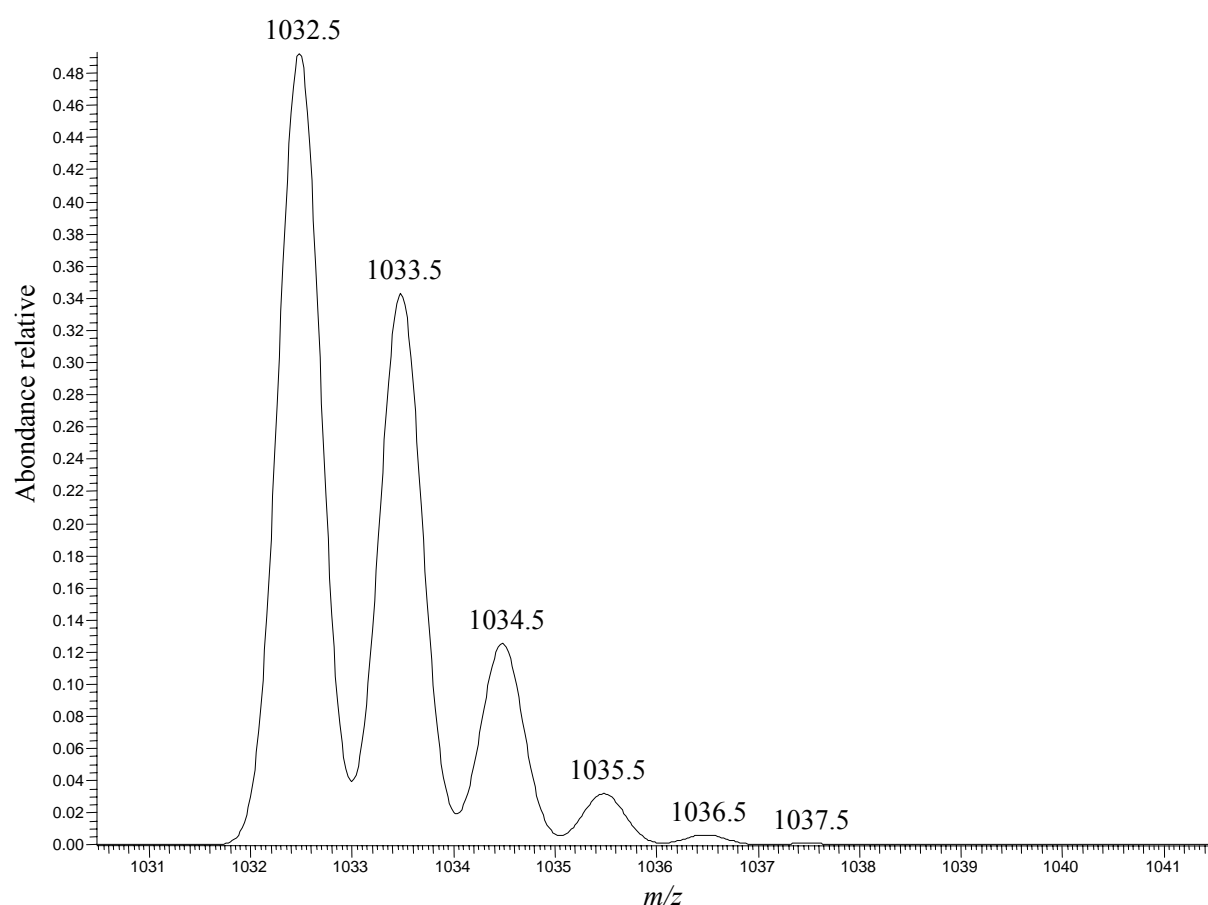


Figure V-12. Massif isotopique théorique de $[\text{MnBCP-8} + \text{H}^+]$

Si le manganèse est au degré d'oxydation III, [MnBCP-8] est un fragment ionique, et nous observerons uniquement le pic moléculaire à $m/z = 1031,5$. La figure V-13 présente alors le massif isotopique théorique de [MnBCP-8], c'est-à-dire $\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_8\text{Mn}$.

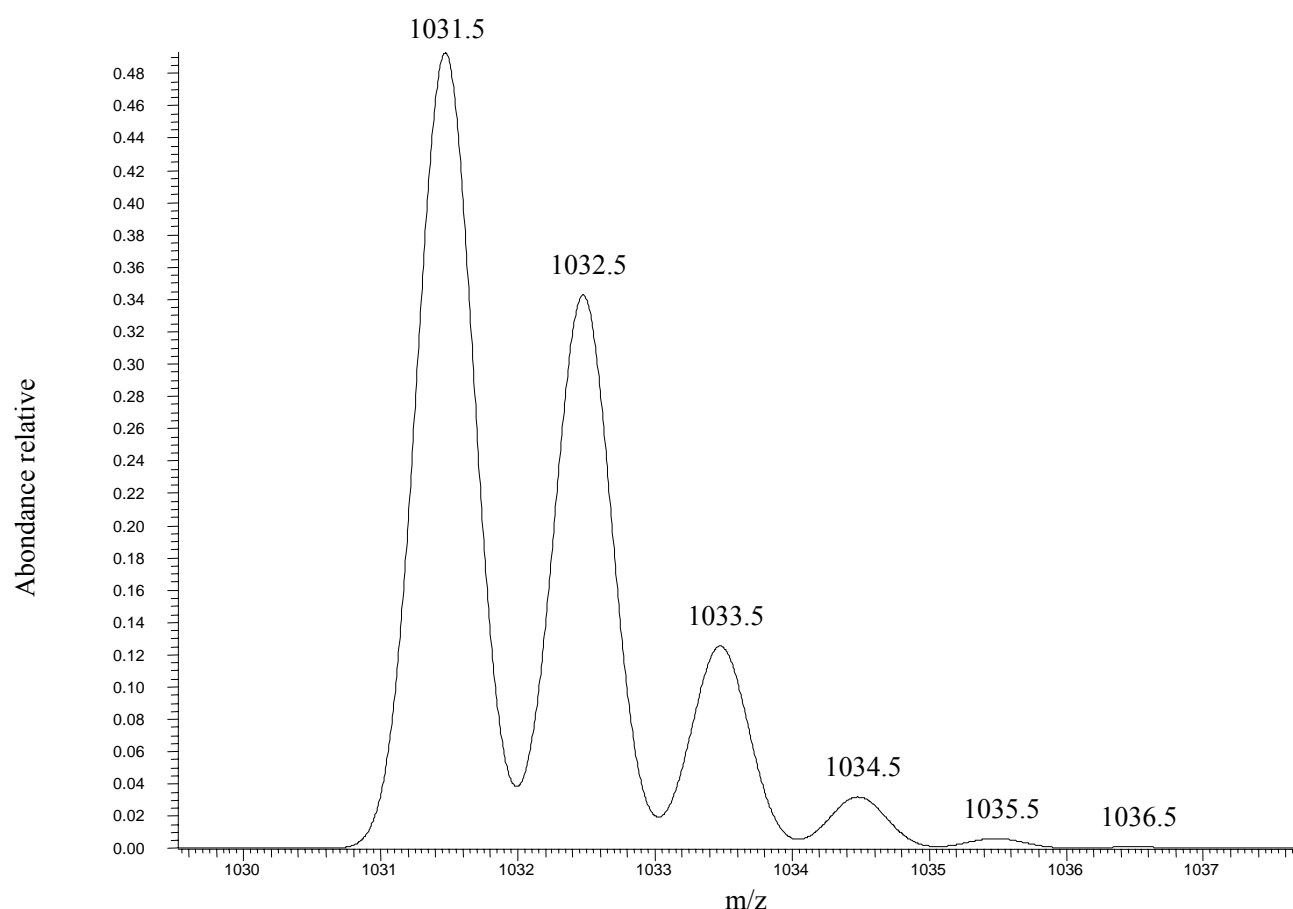


Figure V-13. Massif isotopique théorique de [MnBCP-8]

Le spectre de masse expérimental est très similaire au spectre présenté en figure V-13 et ne correspond pas au spectre de la figure V-12. Nous pouvons donc confirmer, comme le suggérait le spectre UV-visible, que le complexe synthétisé est la chiroporphyrine bridée de chloromanganèse(III). Ainsi, bien que nous ayons utilisé un sel de Mn(II), la porphyrine obtenue après exposition à l'oxygène de l'air est une porphyrine de manganèse(III).

Nous avons souhaité caractériser le complexe de manganèse obtenu par dichroïsme circulaire électronique afin d'avoir une idée de sa conformation. Le spectre de ECD dans le dichlorométhane est présenté sur la figure V-14. Nous avons étudié la région autour de la bande de Soret. Pour ce complexe l'absorption maximale est située à 485 nm.

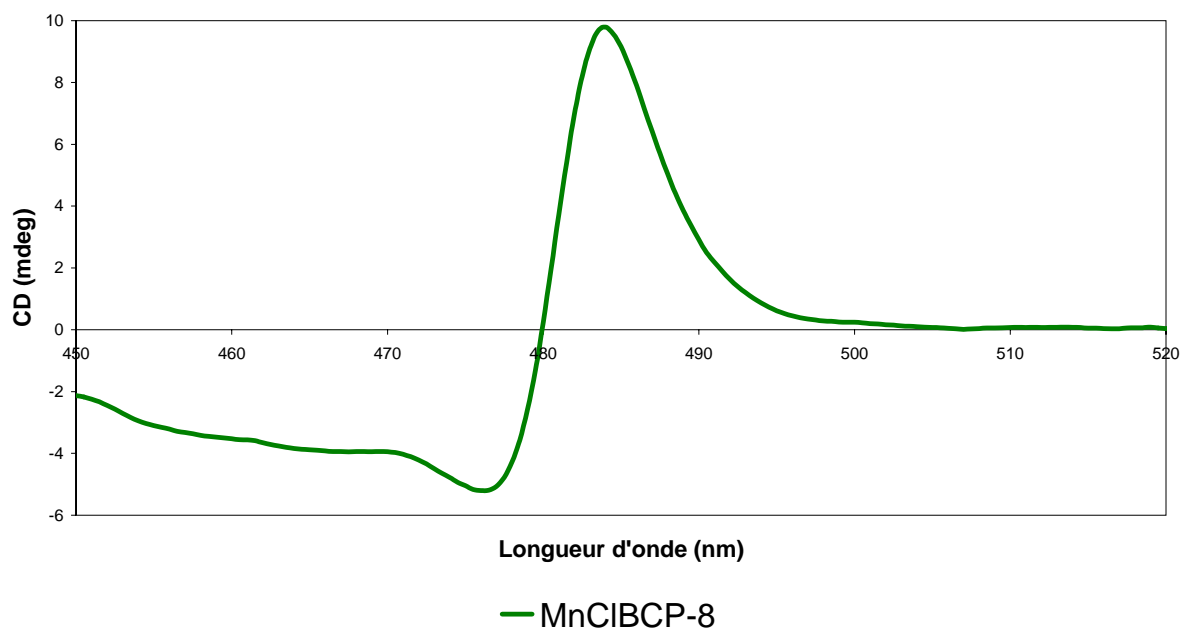


Figure V-14. Spectre de dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-8 dans le dichlorométhane

Le spectre de dichroïsme circulaire de MnClBCP-8 présente un lobe négatif vers 476 nm et un lobe positif vers 486 nm. L'analyse exposée au chapitre IV propose une corrélation simple entre le signe du signal CD et la conformation de la chioporphyrine : positif pour l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha$ et négatif pour l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha$. Dans le cas du complexe de manganèse qui présente un signal composite négatif et positif, il est donc envisageable que l'on soit en présence d'un mélange d'atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha$.

Nous ne disposons pas de structure cristallographique pour MnClBCP-8 mais en revanche la structure du complexe homologue MnClBCP-10 a pu être résolue précédemment au laboratoire⁵. Cette structure est présentée sur la figure V-15. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes de chlore en vert. Les carbones sont représentés en noir et les hydrogènes sont omis pour plus de clarté.

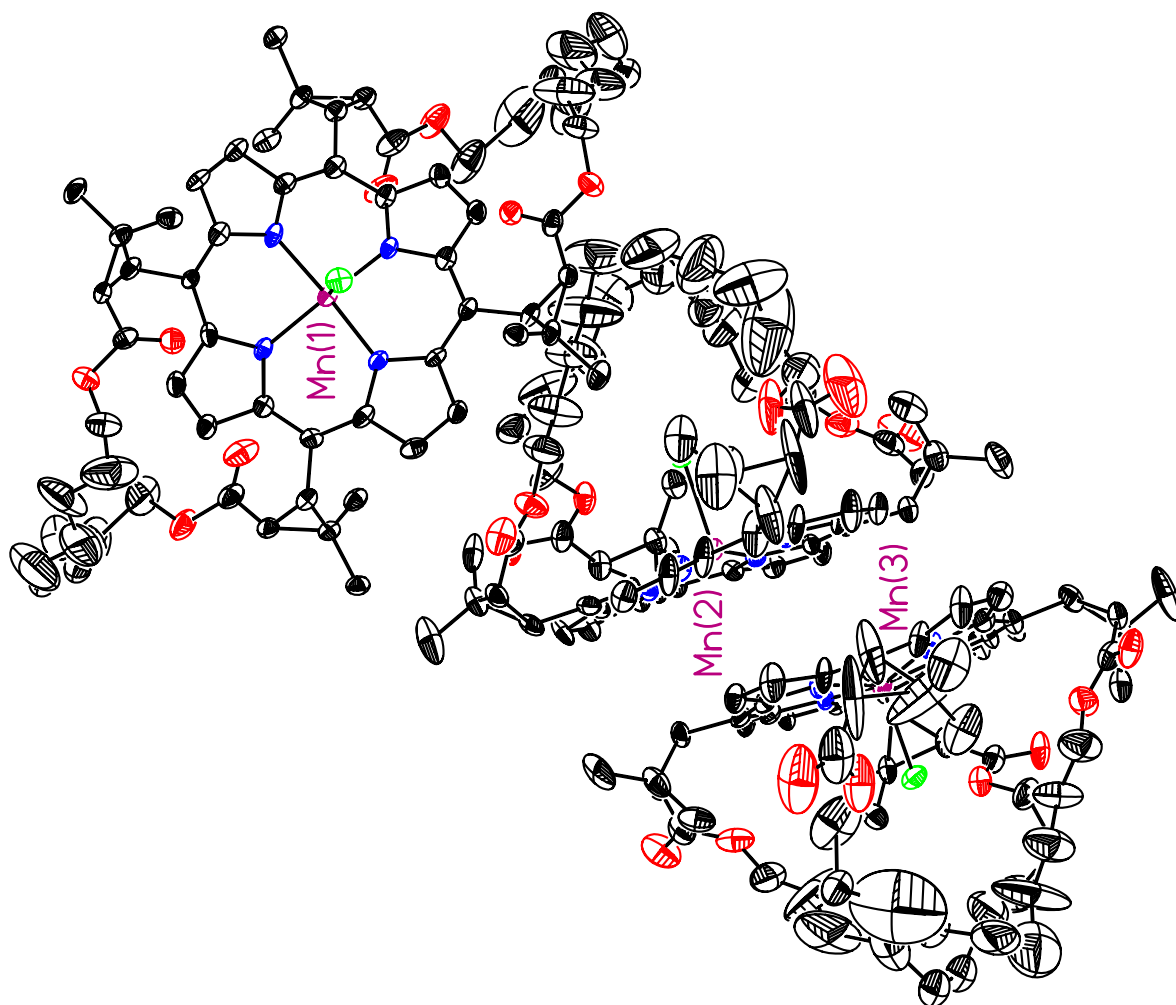


Figure V-15. Structure cristallographique de MnClBCP-10

La résolution de cette structure a montré que l'unité asymétrique contenait une molécule de conformation $\alpha\beta\alpha\beta$ et deux molécules de conformation $\alpha\alpha\alpha\alpha$ très similaires mais cristallographiquement distinctes.

La porphyrine de conformation $\alpha\beta\alpha\beta$ présente un cœur froncé et les brides relient deux substituants sur des faces opposées comme cela est visible sur la figure V-16. L'atome de manganèse est au-dessus du plan moyen du macrocycle du côté du chlore avec un écart au plan de 0,36 (1) Å. Les distances Mn-N ont une longueur moyenne de 1,98 (1) Å et la distance Mn-Cl est de 2,371 (3) Å.

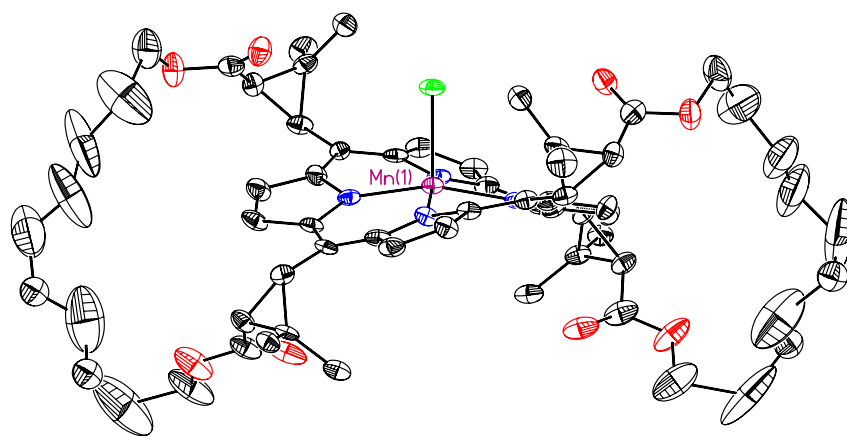


Figure V-16. Structure de $\alpha\beta\alpha\beta$ -MnClBCP-10

Dans les porphyrines de conformation $\alpha\alpha\alpha\alpha$, le macrocycle est très légèrement dômé et les brides relient deux substituants sur une même face. Le manganèse central est au-dessus du plan moyen du macrocycle avec un écart au plan de 0,42 (1) Å. Le ligand axial, à savoir l'atome de chlore, se situe du côté encombré par les brides et la distance Mn-Cl moyenne est de 2,363 (3) Å. La distance Mn-N vaut en moyenne 2,03 (2) Å. Comme c'est visible sur la figure V-15 les deux molécules $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -MnClBCP-10 sont associées et forment un dimère π - π semblable à ceux décrits pour ZnBCP-8 au chapitre III.

Nous avons analysé MnClBCP-10 par dichroïsme circulaire électronique (voir figure V-17) et le spectre obtenu est très proche de celui de MnClBCP-8.

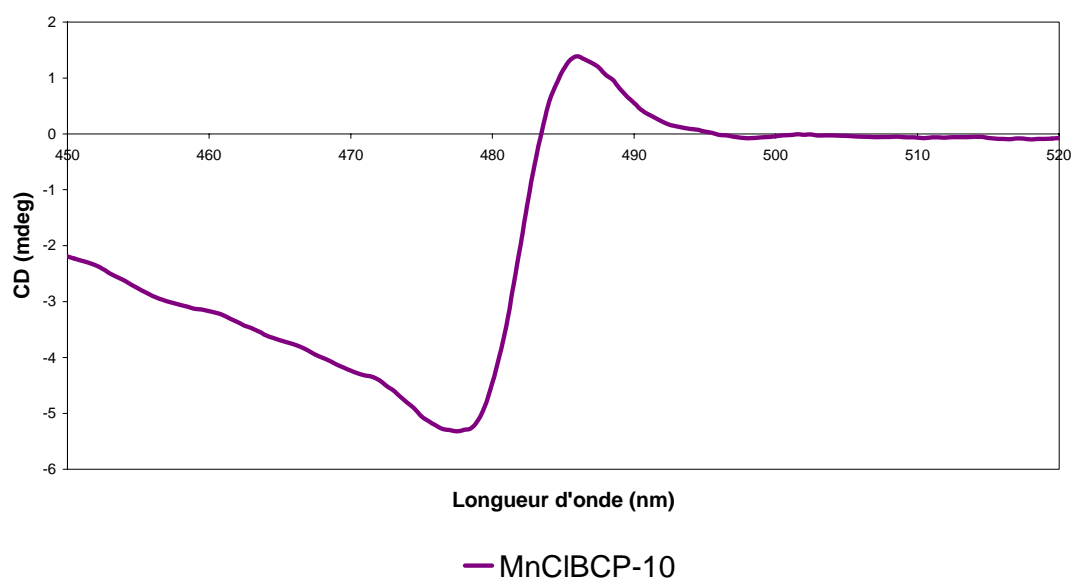


Figure V-17. Spectre de dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-10 dans le dichlorométhane

Nous observons un lobe négatif vers 478 nm et un lobe positif vers 486 nm. Nous proposons donc l'interprétation suivante : le lobe négatif correspondrait à l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ et le lobe positif à l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

La similitude des signaux ECD permet de conclure qu'il est vraisemblable que MnClBCP-8 existe en solution à la fois sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ et sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$. Dans le cas de MnClBCP-8, le lobe positif est 7 fois plus intense que pour MnClBCP-10 tandis que les lobes négatifs ont des intensités comparables. Nous pouvons raisonnablement conclure que pour MnClBCP-8, la proportion d'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ est plus importante que pour MnClBCP-10.

Pour MnClBCP-10 comme pour ZnBCP-8, l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ semble être stabilisé par la formation de dimères, car nous n'observons pas dans la structure cristalline la présence d'espèces $\alpha\alpha\alpha\alpha$ monomères. Nous avons pu observer que l'équilibre conformationnel de ZnBCP-8 se trouvait fortement modifié en présence d'un ligand axial comme la pipéridine. Nous avons donc souhaité étudier dans le cas des complexes de manganèse, l'influence d'un solvant faiblement coordonnant comme l'éthanol sur l'équilibre conformationnel. Les spectres de dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-8 et MnClBCP-10 en solution dans l'éthanol sont présentés sur la figure V-18.

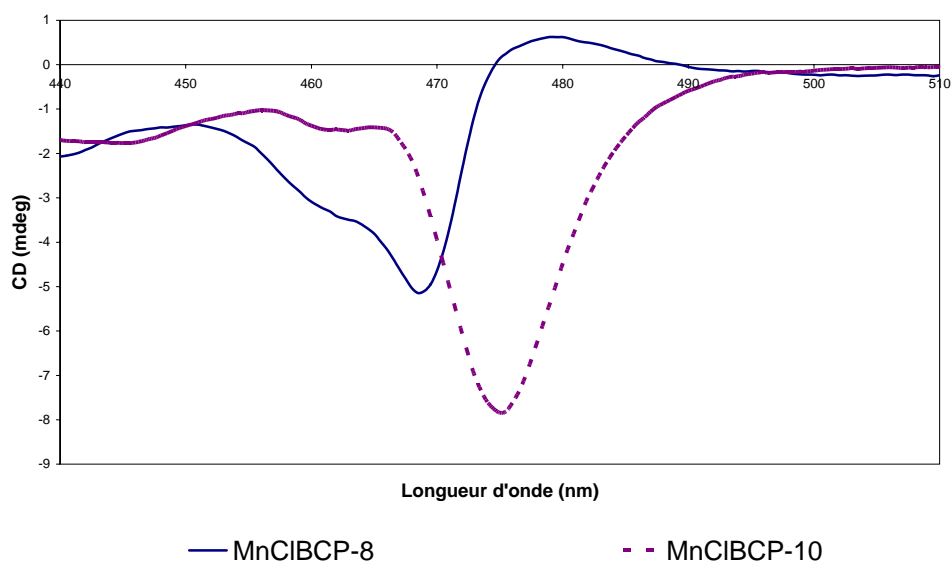


Figure V-18. Spectre de dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-8 et MnClBCP-10 en solution dans l'éthanol

Sur ces spectres, nous pouvons observer un signal CD négatif prépondérant pour les deux complexes de manganèse. Pour MnClBCP-8, un lobe positif vers 480 nm demeure. Dans les deux cas, le maximum d'absorption (Soret) dans l'éthanol se trouve vers 470 nm. Le déplacement vers le bleu de la bande de Soret par rapport à sa valeur dans le dichlorométhane (solvant non coordinant) confirme que des molécules d'éthanol sont coordonnées en position axiale à la place du chlore (voir chapitre VI, page 213).

Si l'on se réfère à la corrélation entre le signe du signal ECD et la conformation de la porphyrine, nous pouvons donc penser que, dans l'éthanol, MnClBCP-10 existe exclusivement sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ tandis que pour MnClBCP-8 les deux atropoisomères coexistent. Toutefois, la proportion d'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ pour MnClBCP-8 semble faible et le lobe positif est 10 fois moins intense que dans le dichlorométhane. Ainsi comme nous l'avons observé pour ZnBCP-8 en présence de pipéridine (cf. chapitre III), la présence d'un ligand axial sur les complexes de manganèse défavorise l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ au profit de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

En conclusion, nous avons synthétisé et caractérisé la chiroporphyrine bridée de chloromanganèse(III). En étudiant son spectre ECD et en le comparant aux données obtenues pour le complexe homologue MnClBCP-10, nous avons pu conclure que MnClBCP-8 existe en solution dans le dichlorométhane probablement sous la forme des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$. En utilisant un solvant coordinant comme l'éthanol il semble possible d'obtenir le complexe de manganèse(III) BCP-8 presque exclusivement sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

La conformation du complexe Mn(III)ClBCP-8 étant analysée, nous avons effectué plusieurs tentatives afin d'obtenir le complexe Mn(II)BCP-8. Les résultats obtenus pour la préparation et la caractérisation de Mn(II)BCP-8 sont présentés ci-après.

V.3.2. Préparation et caractérisation du complexe Mn(II)BCP-8

La difficulté de la préparation de la chiroporphyrine bridée de manganèse(II) réside dans le fait qu'elle est très sensible à l'oxygène de l'air. Exposée à l'air, elle s'oxyde spontanément en quelques secondes en porphyrine de manganèse(III). C'est pourquoi, pour toutes les synthèses décrites ci-après, le milieu réactionnel est toujours conservé sous atmosphère inerte (argon) et les solvants utilisés sont systématiquement dégazés.

V.3.2.1. Tentative de synthèse directe

Dans un premier temps, nous avons tenté de synthétiser directement Mn(II)BCP-8 en métallant H₂BCP-8 dans un mélange dégazé de dichlorométhane et d'éthanol (1 :1) en présence de chlorure de manganèse(II) sous flux d'argon. En suivant la métallation par spectroscopie UV-visible, nous avons pu observer la disparition progressive de la bande de Soret de la base libre à 428 nm au profit d'une bande intense à 474 nm. Nous avons vérifié par spectrométrie de masse qu'il ne restait plus de base libre et que la porphyrine avait bien été métallée par du manganèse. Le spectre d'absorption UV-visible du mélange réactionnel après 4 jours à reflux sous argon est présenté sur la figure V-19.

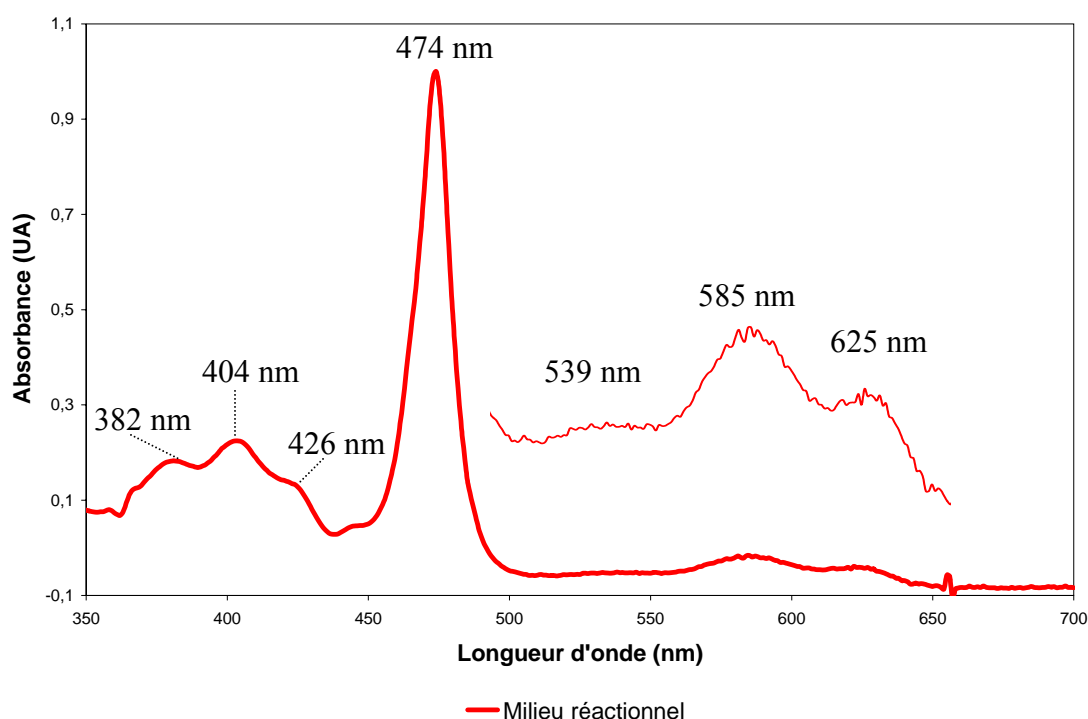


Figure V-19. Spectre d'absorption UV-visible du mélange réactionnel après 4 jours à reflux (H₂BCP-8 + MnCl₂ dans CH₂Cl₂/EtOH 1:1)

Ce spectre présente des transitions électroniques semblables à celles de MnClBCP-8 mais les longueurs d'onde de ces transitions sont légèrement différentes. La bande de Soret et les bandes Q sont décalées vers le bleu de 10 à 15 nm. Une bande de transfert de charge supplémentaire existe à 426 nm.

Afin de vérifier si l'espèce synthétisée est bien le complexe de manganèse(II), nous laissons la solution à l'air pour observer une éventuelle oxydation. Après plusieurs minutes d'exposition à l'oxygène de l'air, le spectre UV-visible n'évolue pas. La porphyrine obtenue étant stable à l'air, il est peu probable qu'il s'agisse d'une porphyrine de Mn(II).

En comparant ce spectre aux données obtenues précédemment nous avons observé qu'il correspondait parfaitement à celui de MnClBCP-8 en solution dans un mélange d'éthanol et de dichlorométhane. Ainsi, bien que nous ayons travaillé dans des conditions anaérobies, le complexe de manganèse synthétisé a été oxydé. Cette oxydation est probablement due à la présence d'impuretés résiduelles dans les solvants et les réactifs utilisés.

Une synthèse similaire en milieu parfaitement pur étant difficile à mettre en œuvre, nous avons choisi d'accéder à Mn(II)BCP-8, non par synthèse directe, mais par réduction de Mn(III)ClBCP-8.

V.3.2.2. Tentatives de réduction

Le choix du réactif adéquat pour réduire Mn(III)ClBCP-8 en Mn(II)BCP-8 est gouverné par plusieurs critères. Ce réactif doit être commercial ou aisément synthétisable et posséder un pouvoir réducteur adapté tel qu'il puisse réduire l'ion manganèse sans endommager la porphyrine. En effet, les esters des brides et le macrocycle porphyrinique sont potentiellement réductibles.

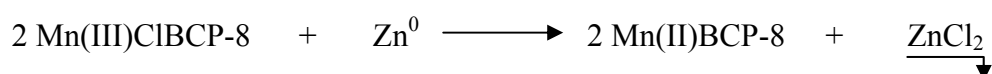
Nous avons dans un premier temps choisi l'amalgame de zinc (ZnHg), appelé réducteur de Jones, qui répond à ces critères et présente l'avantage d'être utilisé en milieu hétérogène. La réduction devrait, dans ces conditions, être douce et le réducteur facile à séparer de la porphyrine par filtration. Ce réducteur avait été utilisé par VanAtta et coll.⁶ pour réduire Mn(III)ClTPP en Mn(II)TPP dans le THF.

V.3.2.2.1. Tentative de réduction par ZnHg

La synthèse du réducteur de Jones nécessite de faire percoler sur des copeaux de zinc une solution d'acide chlorhydrique (de concentration voisine de 0,4 N) afin de décaper la fine couche d'oxyde de zinc qui les recouvre. Les granules de zinc prennent alors une teinte métallique brillante. Une solution saturée de chlorure de mercure(II) est ensuite versée sur ces

copeaux brillants ce qui a pour effet de les rendre gris foncé. Cette surface gris foncé est une couche d'amalgame de zinc. Après un séchage sous flux d'argon pendant une nuit, les copeaux sont prêts à l'emploi pour la réduction. La réactivité de ZnHg est contrôlée au cours d'une réaction test de réduction d'une solution de chrome(III) en chrome (II). Sous flux d'argon, en présence d'amalgame de zinc, la solution de Cr^{3+} dans l'éthanol passe du vert au bleu, caractéristique de Cr^{2+} .

Nous procédons ensuite à la réduction du complexe de manganèse en solution dans le dichlorométhane avec une cuillerée de spatule de copeaux de zinc amalgamé. La réaction attendue est la suivante :



Le milieu réactionnel est agité sous flux d'argon et la progression de la réaction est suivie par spectroscopie UV-visible. Nous observons la diminution progressive de l'intensité de la bande de Soret à 485 nm de MnClBCP-8 au profit d'une bande intense à 429 nm. La cinétique est relativement lente car il s'agit d'une réaction interfaciale. Le spectre d'absorption UV-visible du milieu réactionnel après 15 jours d'agitation est présenté sur la figure V-20.

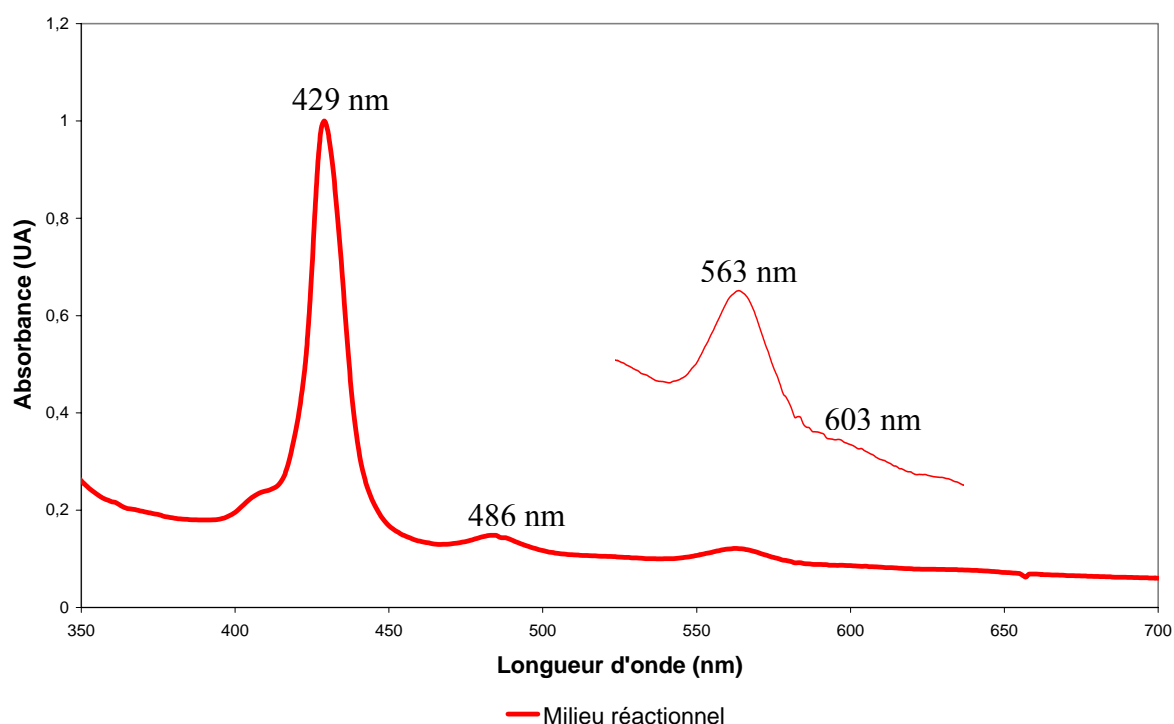


Figure V-20. Spectre d'absorption UV-visible du mélange réactionnel après 15 jours d'agitation ($\text{Mn(III)ClBCP-8} + \text{ZnHg}$ dans CH_2Cl_2)

Ce spectre UV-visible présente une bande d'absorption intense à 429 nm et deux bandes Q à 563 et 603 nm. Nous observons également une bande peu intense à 486 nm qui témoigne de la présence de résidus de Mn(III)ClBCP-8. La réaction est donc incomplète. Toutefois, si l'on considère le produit majoritaire, il présente un spectre de type « *normal* » différent des spectres typiques des porphyrines de manganèse (III). Il pourrait éventuellement s'agir de la porphyrine de manganèse (II) attendue. Afin de le vérifier, nous contrôlons l'échantillon par spectroscopie UV-visible après une exposition de quelques minutes à l'oxygène de l'air. Le spectre n'évolue pas. L'analyse par spectroscopie de masse révèle un pic moléculaire à $m/z = 1040,2$. Le spectre obtenu est présenté sur la figure V-21.

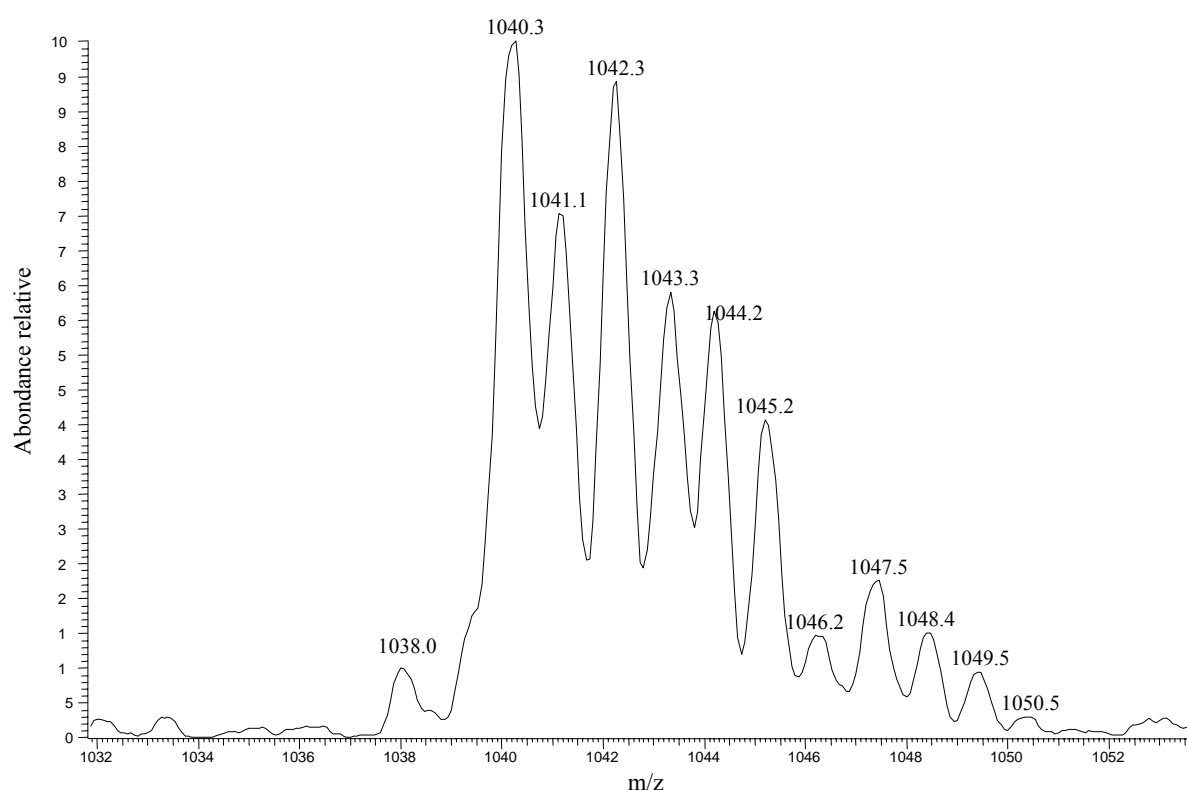


Figure V-21. Massif isotopique de l'espèce obtenue lors de la tentative de réduction par ZnHg, mesuré dans CH_2Cl_2 en présence de MeOH

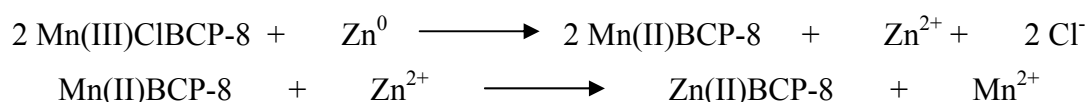
Ce massif isotopique correspond en tous points à celui attendu pour le fragment [ZnBCP-8]. Le produit obtenu n'est donc pas un complexe de Mn(II) mais un complexe de Zn(II). La porphyrine a par conséquent subi une réaction de transmétallation.

Le zinc ne s'est sans doute pas inséré dans la porphyrine sous la forme Zn^0 mais plus certainement sous la forme Zn^{2+} . Nous le vérifions facilement en mettant en solution MnClBCP-8 dans le dichlorométhane en présence de granules de zinc métallique : aucune

réaction ne se produit. De ce fait, si la transmétallation nécessite du Zn^{2+} , cela signifie que le zinc des copeaux recouverts d'amalgame a été oxydé. L'espèce réduite correspondante est très probablement la porphyrine de manganèse. Le complexe participerait donc ensuite à une réaction d'échange entre Mn(II) et Zn^{2+} .

Si l'on suppose que l'oxydation de Zn en Zn^{2+} n'implique pas la porphyrine de manganèse mais une autre espèce organique, alors cela signifierait que la transmétallation aurait tout de même lieu si l'on mettait en présence Mn(III)ClBCP-8 et un excès de Zn^{2+} sous argon sans ZnHg . Nous avons donc réalisé une expérience de contrôle en mettant en solution dans le dichlorométhane quelques milligrammes de Mn(III)ClBCP-8 et du chlorure de zinc(II). Aucune réaction n'a eu lieu.

En conclusion la réaction peut être décrite comme suit :



Une réaction similaire a été observée par Das et coll.⁷ qui ont décrit la réduction de porphyrines de Mn(III) en porphyrines de Mn(II) en présence de dithionite de sodium suivie de l'échange du métal central de la porphyrine avec des cations divalents comme Zn^{2+} et Co^{2+} (en milieu basique). Ils ont étudié la cinétique de l'échange par spectrophotométrie et ont mis en évidence une réaction du premier ordre avec des constantes de vitesse comprises entre 1 et $33 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ suivant le pH.

Nous avons tenté de faire varier les conditions opératoires de la réaction entre MnClBCP-8 et ZnHg mais il s'avère qu'en définitive la réaction donne systématiquement lieu à la réduction en Mn(II)BCP-8 immédiatement suivie d'une transmétallation pour aboutir à Zn(II)BCP-8 .

Nous avons donc sélectionné un autre réducteur pour conduire cette réaction. Notre choix s'est arrêté sur l'ion Cr^{2+} utilisé par Brault et coll.⁸ en milieu biphasique pour réduire Fe(III)ClTPP en Fe(II)TPP .

V.3.2.2.2. Tentative de réduction par Cr^{2+}

Nous procédons à une réaction sous flux d'argon en milieu biphasique avec dans la phase aqueuse Cr^{2+} (obtenu par réduction préalable de Cr^{3+} par ZnHg) et dans la phase organique (dichlorométhane) quelques milligrammes de MnClBCP-8 . La réaction attendue est la suivante :

$$\text{Mn(III)ClBCP-8} + \text{Cr}^{2+} \longrightarrow \text{Mn(II)BCP-8} + \text{Cr}^{3+} + \text{Cl}^-$$

La réaction est suivie par spectroscopie UV-visible mais aucun changement n'est noté après plusieurs jours d'agitation. Nous pensons donc que la cinétique de la réaction interfaciale est probablement trop lente et nous décidons de tenter la même réaction mais en milieu homogène dans l'éthanol. Par spectroscopie UV-visible, nous observons la disparition progressive de la bande du maximum d'absorbance de MnClBCP-8 au profit d'une bande intense vers 460 nm. Le spectre d'absorption UV-visible du mélange réactionnel après 20 h d'agitation à température ambiante est présenté sur la figure V-22.

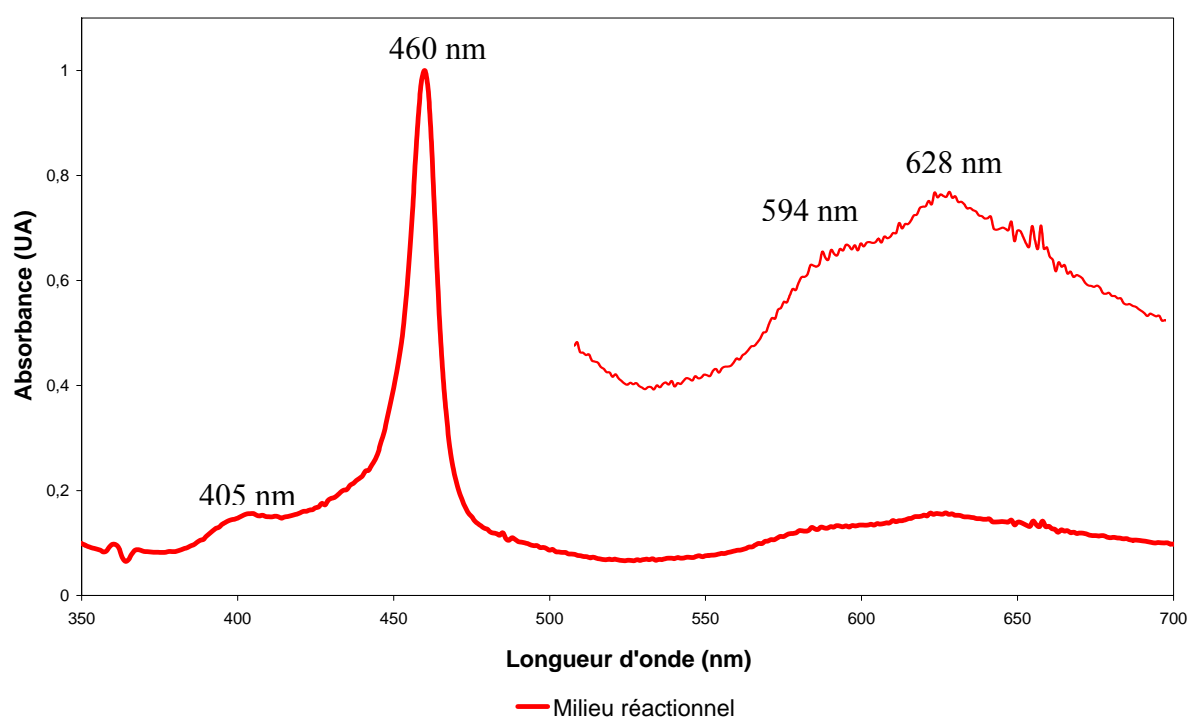


Figure V-22. Spectre d'absorption UV-visible du mélange réactionnel après 20 h d'agitation ($\text{MnClBCP-8} + \text{Cr}^{2+}$ dans EtOH)

Ce spectre présente un maximum d'absorption à 460 nm, 2 bandes Q à 594 et 628 nm et une bande de transfert de charge vers 405 nm. En laissant le produit à l'air libre pendant quelques minutes, nous n'observons aucune évolution de ce spectre. Il ne s'agit donc

vraisemblablement pas de Mn(II)BCP-8. L'analyse par spectroscopie de masse montre un pic moléculaire à $m/z = 1028,5$. Le spectre de masse est présenté sur la figure V-23.

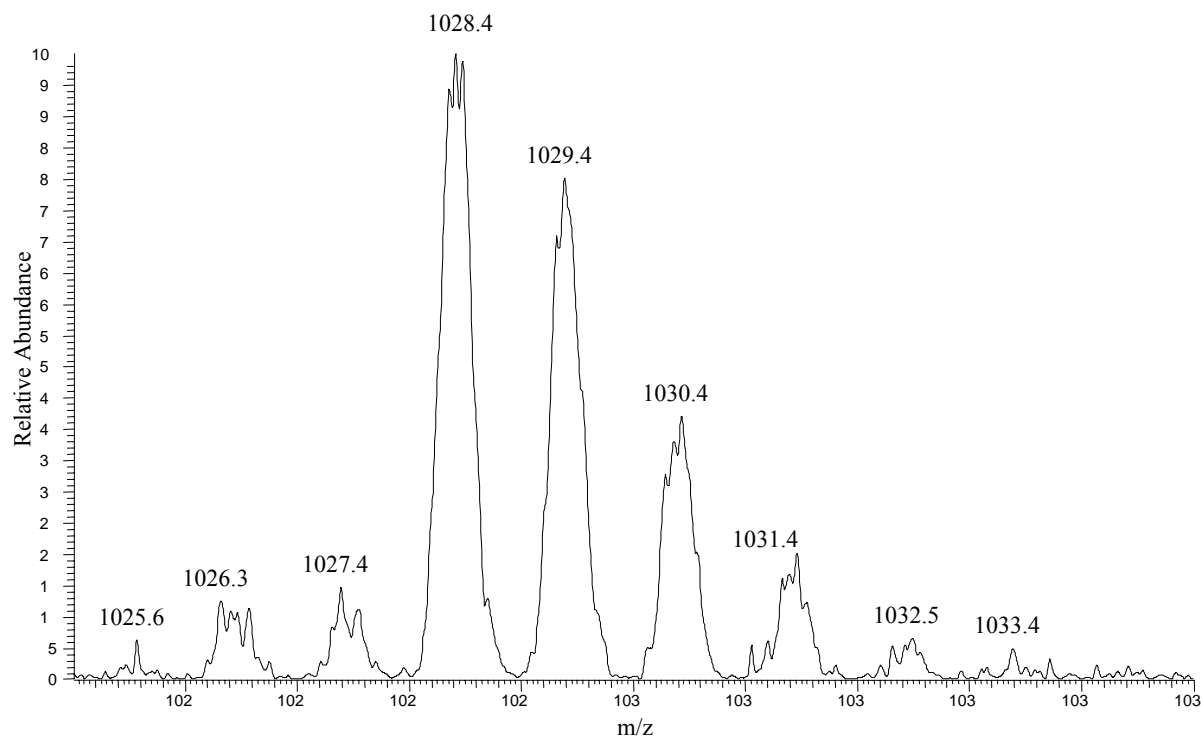


Figure V-23. Massif isotopique mesuré dans CH_2Cl_2 en présence de MeOH

Nous avons comparé ce massif isotopique avec le massif théorique correspondant à [CrBCP-8] présenté sur la figure V-24. La concordance entre les deux indique que nous avons vraisemblablement synthétisé sans le vouloir une porphyrine de chrome. Compte tenu du spectre d'absorption UV-visible, il s'agit vraisemblablement d'une porphyrine de chrome(III)⁹. Dans le spectre de masse, nous n'observons pas la présence d'un ligand axial sur la porphyrine mais nous savons que la spectrométrie de masse en mode électrobulbation ne permet pas systématiquement de visualiser ce ligand axial s'il est présent. Si l'on tient compte des exigences de coordination du Cr(III) dans la porphyrine (avec un nombre de coordination 6 privilégié), il est probable que nous ayons en solution le complexe [Cr(III)Cl(EtOH)BCP-8].

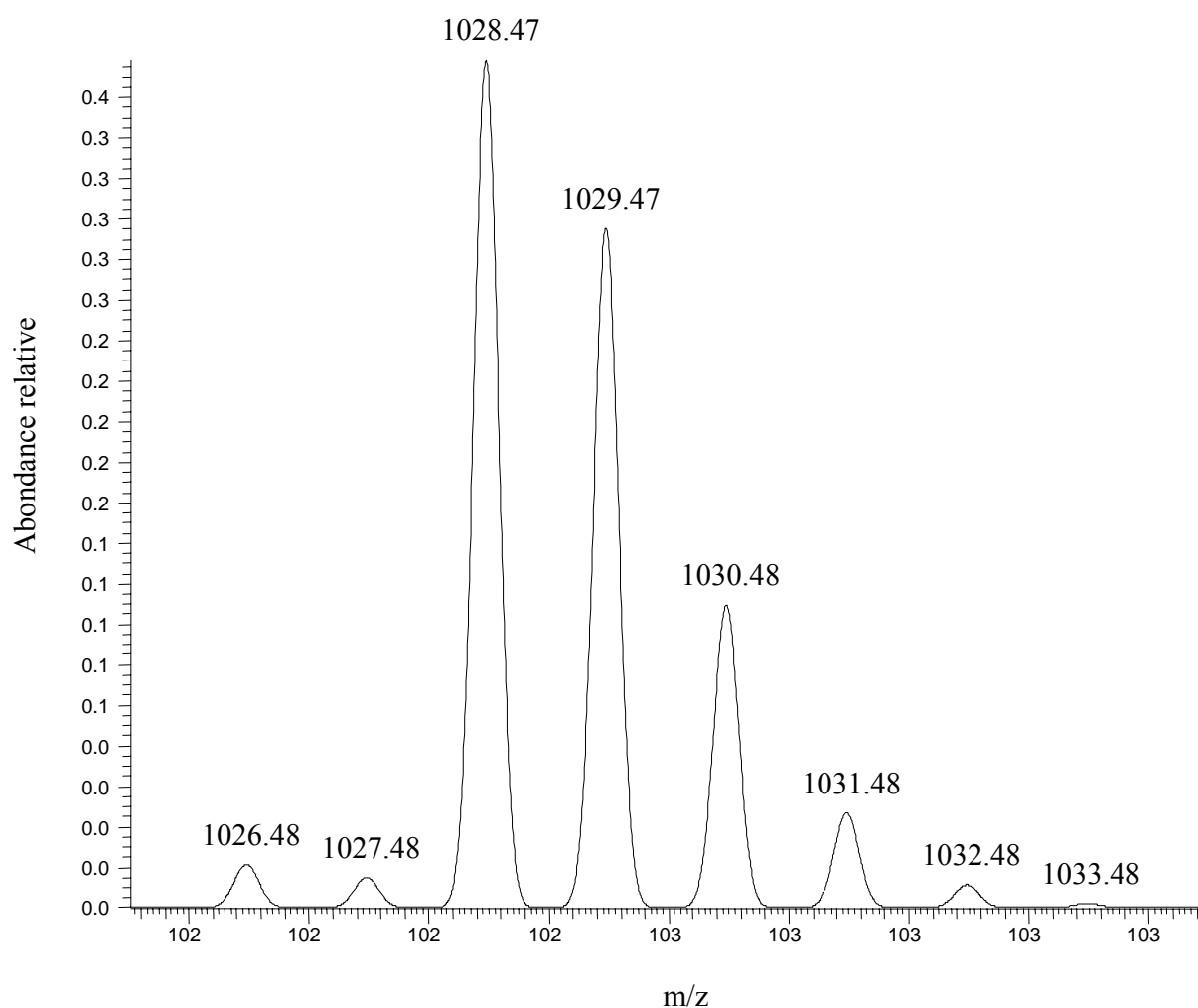


Figure V-24. Massif isotopique théorique de [CrBCP-8]

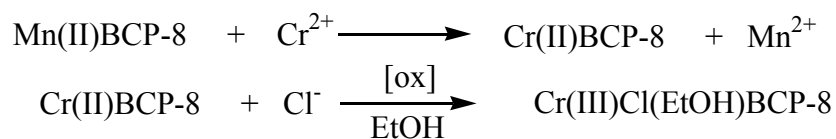
Ainsi, la porphyrine de manganèse a une nouvelle fois fait l'objet d'une réaction de transmétallation. Nous pouvons proposer le déroulement suivant pour la première étape de la réaction :



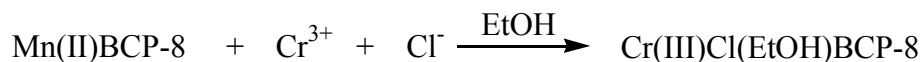
Nous avons observé qu'en mettant en présence Mn(III)ClBCP-8 avec Cr^{3+} , aucune réaction n'avait lieu, c'est pourquoi nous pensons que la réduction du manganèse, est indispensable.

Ensuite, deux mécanismes sont possibles :

Soit



Soit



Nous n'avons pas pu pour l'instant déterminer de façon certaine lequel des deux mécanismes est exact. Toutefois le premier mécanisme nous semble être le plus plausible car nous avons observé pour le manganèse et le fer que les cations au degré d'oxydation II s'insèrent beaucoup plus facilement dans la porphyrine que les cations au degré d'oxydation III.

En conclusion, le chrome semble donc être un réducteur efficace cependant, sous sa forme libre, il donne lieu à une réaction de transmétallation. Aussi, nous avons choisi de tenter à nouveau la réduction en utilisant du chrome sous forme complexée : l'acétylacétonate de chrome(II) désigné par $\text{Cr}(\text{acac})_2$. Ce réducteur a déjà été utilisé à plusieurs reprises pour réduire Fe(III)ClTPP ou Mn(III)ClTPP ¹⁰ en solution homogène dans le toluène.

V.3.2.2.3. Tentative de réduction par $\text{Cr}(\text{acac})_2$

L'acétylacétonate de chrome(II) est synthétisé selon une méthode décrite dans la littérature¹¹. Le schéma de synthèse est présenté ci-dessous (schéma V-1).

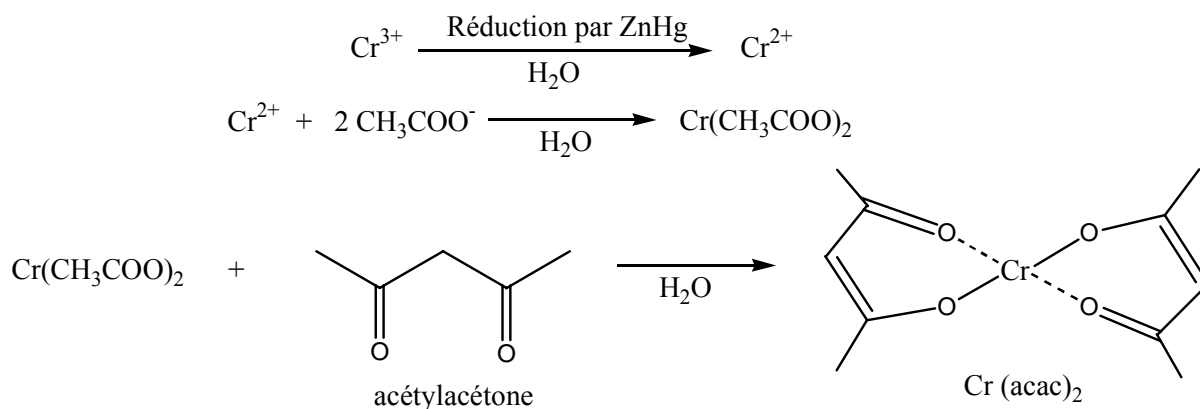
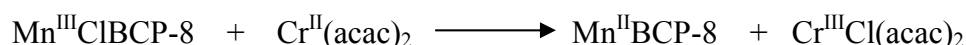


Schéma V-1. Schéma de synthèse de l'acétylacétonate de chrome(II).

Après isolement et séchage sous argon, le $\text{Cr}(\text{acac})_2$ est conservé en boîte à gants. Puis dans la boîte à gants, il est mis en solution dans le toluène avec MnClBCP-8 et le milieu réactionnel est agité.

La réaction attendue est la suivante :



Le mécanisme réactionnel le plus probable, qui repose sur l'arrachement de l'atome de chlore axial, est décrit par Cohen et coll.^{10c} pour FeClTPP . Ce mécanisme particulier fait de $\text{Cr}(\text{acac})_2$ un réducteur spécifique qui n'endommagera probablement pas la partie organique de la porphyrine.

Le suivi de la réaction par spectroscopie UV-visible montre la disparition progressive de la bande de Soret à 485 nm de MnClBCP-8 au profit d'une bande intense à 441 nm. $\text{Cr}^{\text{II}}(\text{acac})_2$ ainsi que $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{acac})_2$ présentent des bandes d'absorption UV-visible intenses vers 330 nm qui se trouvent en dehors de la zone qui nous intéresse pour les porphyrines (350-700 nm). Le spectre d'absorption UV-visible du milieu réactionnel après quelques minutes d'agitation est présenté sur la figure V-25.

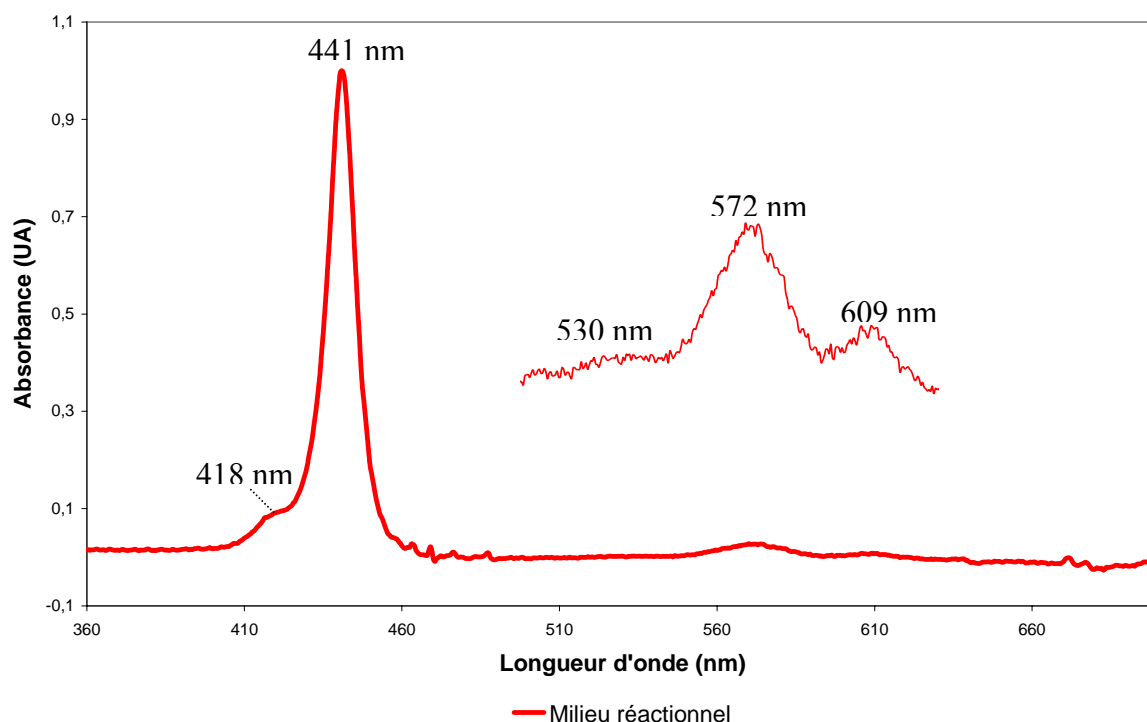


Figure V-25. Spectre d'absorption UV-visible du mélange réactionnel après quelques minutes d'agitation ($\text{MnClBCP-8} + \text{Cr}(\text{acac})_2$ dans le toluène)

Le spectre montre une bande d'absorption maximale à 441 nm, 3 bandes Q à 530, 572 et 609 nm et une bande de transfert de charge peu intense à 418 nm. Il s'agit d'un spectre de type « *normal* » très différent du spectre de type « *hyper d* » de la porphyrine de Mn(III). Lorsque l'on expose l'échantillon obtenu à l'oxygène, le spectre évolue au bout de quelques secondes vers le spectre initial de Mn(III)ClBCP-8. L'analyse par spectrométrie de masse (après exposition à l'air) montre un pic moléculaire à 1031,5 nm ayant un profil isotopique correspondant parfaitement à [MnBCP-8].

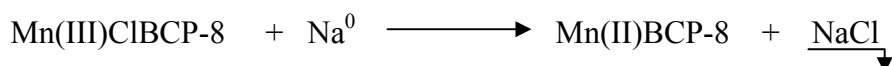
En corrélant les informations apportées par la spectroscopie UV-visible et la spectrométrie de masse, nous pensons que nous avons finalement réussi à obtenir Mn(II)BCP-8 de façon quantitative et très rapide. Le Cr(acac)₂ est donc un réducteur tout à fait adéquat pour conduire cette réduction.

Nous avons ensuite tenté d'isoler la porphyrine. Pour cela, nous avons ajouté de l'octane dans le milieu réactionnel afin de provoquer une précipitation préférentielle de la porphyrine ou des complexes de chrome. Aucun dépôt solide n'étant apparu, nous avons ensuite partiellement évaporé (lentement) le mélange de solvants à la pompe à palettes afin de concentrer la solution que nous avons ensuite laissé reposer. Un contrôle de la solution par spectroscopie UV-visible montre une réoxydation partielle de la porphyrine de Mn(II). Il semble donc que les conditions techniques dans la boîte à gants dont nous disposions n'étaient pas optimales et nous pensons que le complexe s'est probablement oxydé à cause d'une entrée d'oxygène lors de l'utilisation de la pompe à palettes.

Face à ces difficultés pour isoler le produit porphyrinique, nous avons envisagé l'utilisation d'un autre réducteur, le sodium métallique.

V.3.2.2.4. Tentative de réduction par le sodium

Dans la boîte à gants, des copeaux de sodium métallique fraîchement découpés sont introduits dans une solution de Mn(III)ClBCP-8 dans le toluène ou dans le benzène. Le mélange réactionnel hétérogène est agité vigoureusement afin de faciliter la réaction interfaciale. La réaction attendue est la suivante :



Le suivi par spectroscopie UV-visible montre la disparition progressive de la bande de Soret de Mn(III)ClBCP-8 et l'apparition de la bande intense à 441 nm, caractéristique du complexe de Mn(II)^{10a, 12}. Le temps de réaction est variable car la surface des copeaux de sodium est plus ou moins réactive et peut être passivée par une couche de chlorure de sodium. Le spectre d'absorption UV-visible obtenu à la fin de la réaction est identique à celui présenté sur la figure V-25.

Contrairement au Cr(acac)₂, le sodium n'est pas un réducteur spécifique car il est potentiellement capable de réduire aussi bien le manganèse central que la partie organique de la porphyrine. Il faut alors effectuer un suivi régulier par spectroscopie UV-visible de la réaction afin de vérifier que la réduction se limite au métal complexé. Lorsque le temps réactionnel est trop long, nous avons pu observer un élargissement important de la bande de Soret. Nous pouvons supposer que la porphyrine a été réduite en radical anion.

Lorsque la réaction est totale, la solution de porphyrine de Mn(II) est commodément isolée par filtration. Le sodium en excès et le chlorure de sodium formé sont ainsi éliminés. Nous avons ensuite analysé Mn(II)BCP-8 par dichroïsme circulaire électronique. Le spectre obtenu est présenté sur la figure V-26.

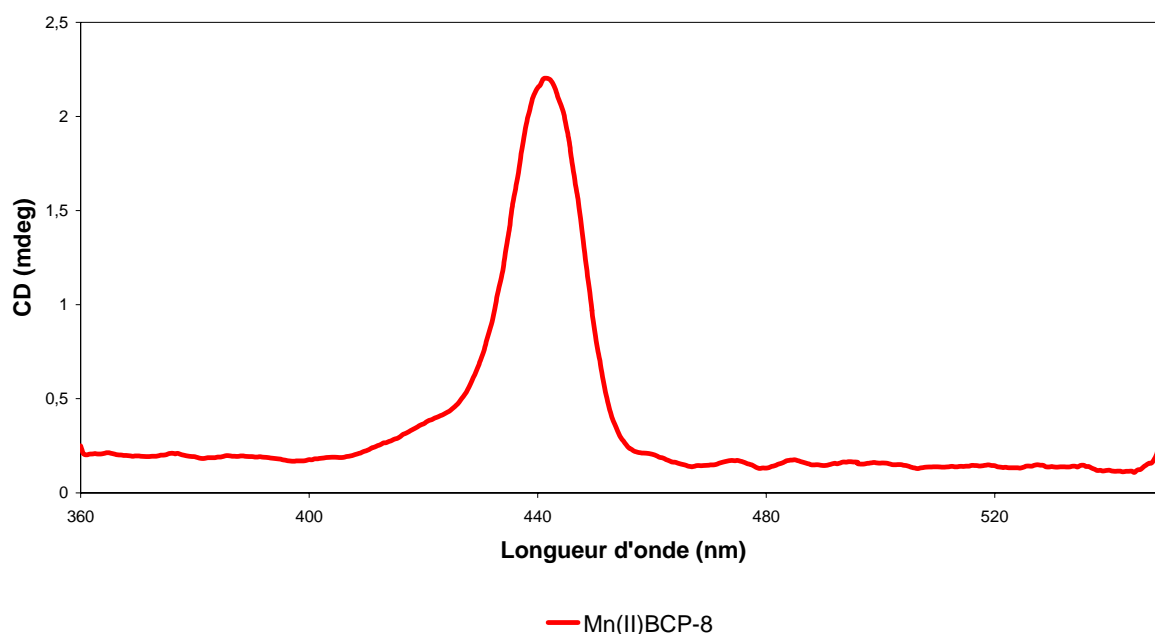


Figure V-26. Spectre de dichroïsme circulaire électronique de Mn(II)BCP-8 dans le toluène

Sur ce spectre, nous observons dans la zone de l'absorption maximale (Soret) un effet Cotton positif. Ce spectre étant très semblable à celui de H₂BCP-8 et de ZnBCP-8 (voir chapitre IV, pages 149 et 150), nous pouvons raisonnablement conclure que Mn(II)BCP-8 existe majoritairement sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

Lorsque que l'échantillon de Mn(II)BCP-8 est exposé à l'air quelques secondes, le spectre de dichroïsme circulaire évolue considérablement. Ce spectre est présenté sur la figure V-28. Le spectre d'absorption UV-visible correspondant est présenté sur la figure V-27. Le maximum d'absorption est situé à 484 nm.

L'espèce que l'on observe est vraisemblablement une chiroporphyrine bridée de manganèse(III) compte tenu de la valeur du maximum d'absorption (484 nm) sur le spectre UV-visible. Si l'on prend en compte les conditions d'obtention de cette porphyrine de Mn(III), il est très probable que son ligand axial soit un atome de chlore cependant il est possible qu'il s'agisse d'un anion oxygéné. En effet, le mécanisme de l'oxydation de la porphyrine de Mn(II) par l'oxygène moléculaire fait intervenir différents types d'adduits Mn-dioxygène (avec du manganèse (II), (III), ou (IV) et différents modes de coordination)¹³.

Sur le spectre ECD (figure V-28), nous pouvons observer après réoxydation un lobe négatif vers 470 nm et un lobe positif vers 487 nm. Ce spectre est très semblable à celui de MnClBCP-8 dans le toluène présenté page 216 au chapitre VI et témoigne vraisemblablement aussi de la présence d'un mélange d'atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$.

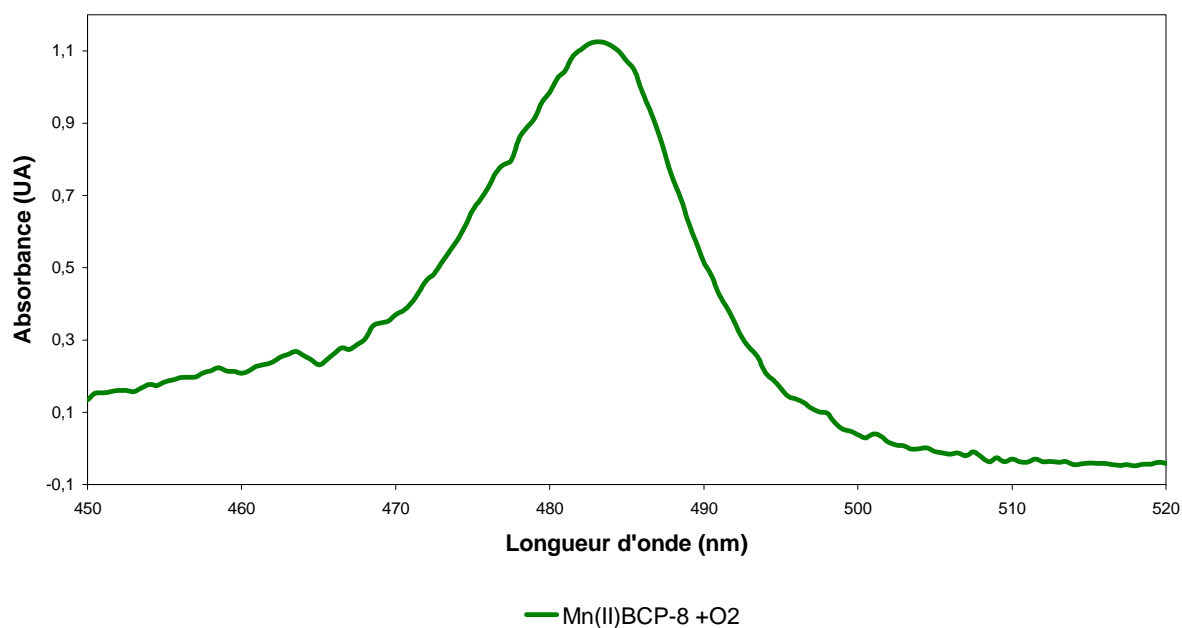


Figure V-27. Spectre d'absorption UV-visible de $Mn(II)BCP-8$ après exposition à l'oxygène de l'air.

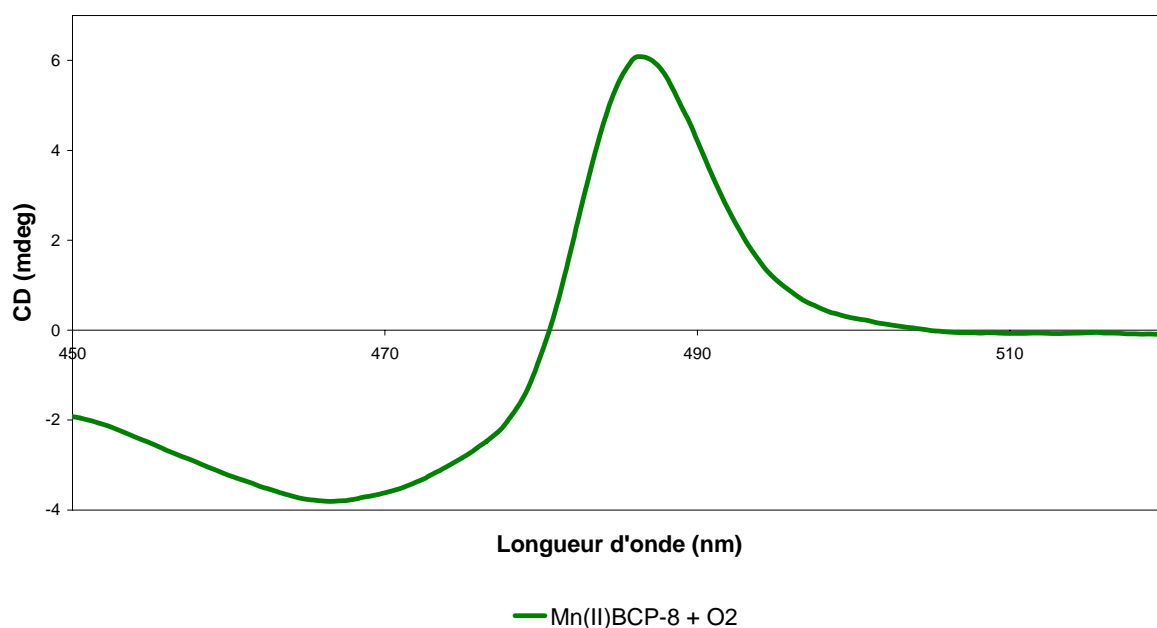


Figure V-28. Spectre de dichroïsme circulaire électronique que $Mn(II)BCP-8$ après exposition à l'oxygène de l'air

Ainsi nous avons pu observer un changement important de la conformation moléculaire de la porphyrine de manganèse consécutif à la réduction du métal central et ce changement paraît

réversible si le manganèse est réoxydé. La conformation de la chiroporphyrine bridée de manganèse est donc fortement dépendante du degré d'oxydation du métal. Il est envisageable d'utiliser cette propriété tout à fait singulière pour des applications dans des dispositifs de nanoélectronique.

V.4. Conclusion

Nous avons mis en évidence deux manières de contrôler la forme moléculaire des chiroporphyrines bridées.

La première manière consiste à contrôler l'état de spin du nickel au sein de la porphyrine. Nous avons ainsi montré qu'en partant d'un complexe de nickel BCP-8 à bas spin et en additionnant un ligand axial tel qu'il soit converti en complexe à haut spin, nous induisons un changement de la conformation moléculaire. La comparaison avec Zn(pip)BCP-8 nous a permis d'établir que le complexe à haut spin existe vraisemblablement principalement sous la forme des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$. En présence de pipéridine, le changement de conformation attendu a donc bien lieu mais seulement partiellement.

Toutefois, il est important de rappeler que la présence d'un ligand axial pour les chiroporphyrines bridées influence grandement l'équilibre conformationnel. Il a été démontré pour les complexes de zinc et pour les complexes de manganèse que la présence d'une molécule comme la pipéridine ou l'éthanol en position axiale favorisait la stabilité de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. Dans le cas des complexes de nickel, les molécules de pipéridine ont certes provoqué le changement de taille du métal central (puisqu'il passe à haut spin) mais ont également eu une grande influence sur la stabilité des différents atropoisomères. Il est raisonnable de penser que la présence de pipéridine sur les complexes de nickel stabilise aussi l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. Ainsi, nous pouvons envisager que si nous accédions au complexe de nickel à haut spin, autrement qu'en additionnant la pipéridine en position axiale, la forme la plus stable de la molécule serait l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

Une autre façon de présenter les choses serait de dire que puisque Ni(pip)BCP-8 (haut spin) est très semblable à Zn(pip)BCP-8 du point de vue du mélange atropoisomérique, il est fort probable que NiBCP-8 (haut spin) soit analogue à ZnBCP-8 et par conséquent majoritairement sous la forme $\alpha\alpha\alpha\alpha$. Il faut donc envisager de poursuivre les investigations afin d'obtenir et de caractériser le complexe de nickel BCP-8 à haut spin sans ligand axial. Ce

complexe pourrait par exemple être préparé par voie photochimique à partir du complexe de nickel à bas spin.

La seconde façon de contrôler la forme moléculaire des chiroporphyrines repose sur le transfert d'électrons pour les porphyrines de manganèse. Nous avons en effet montré que Mn(III)ClBCP-8 existait sous la forme d'un mélange d'atropoisomères $\alpha\beta\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$ tandis que Mn(II)BCP-8 est stable sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$. L'oxydation à l'air de la porphyrine de manganèse (II) permet de retrouver le mélange initial d'atropoisomères.

Nous avons par ailleurs montré que dans certaines conditions opératoires (en présence d'éthanol), le complexe de manganèse (III) existe principalement sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. Nous pourrions donc nous attendre à ce que ces molécules, disposées sur une surface prennent la conformation $\alpha\beta\alpha\beta$. Bien sûr, cela reste à prouver.

Les deux systèmes présentés (porphyrines de manganèse et porphyrines de nickel) sont donc bistables et présentent un intérêt potentiel pour la fabrication de mémoires moléculaires non volatiles. Il est évident que cette étude reste largement à approfondir avant de prévoir la conception de dispositifs nanoélectroniques. Toutefois, les chiroporphyrines bridées, de part la facilité d'induction d'un mouvement de grande ampleur des substituants *méso*, simplement en appliquant un signal électronique ou chimique sur le métal central nous paraissent être des molécules flexibles de choix pour ce type d'applications.

Partie expérimentale

En ce qui concerne, les généralités sur la spectroscopie UV-visible, la spectrométrie de masse, la spectroscopie de dichroïsme circulaire, il faut se référer aux parties expérimentales des chapitres II et IV.

➤ Caractérisation de Ni(pip)BCP-8

La synthèse et la caractérisation de NiBCP-8 tétracoordonné ont été décrites dans la partie expérimentale du chapitre II. Le complexe Ni(pip)BCP-8 a été obtenu en dissolvant NiBCP-8 dans la pipéridine.

NiBCP-8 dans la pipéridine(C₅H₁₀NH)

UV-vis λ_{max} /nm 428 et 485 (Soret), 547, 587, 627 ;

ECD : signal négatif à 427 nm (intensité -6,6 mdeg), signal négatif à 443 nm (intensité -8,4 mdeg) et signal positif à 451 nm (intensité 4,7 mdeg)

➤ Caractérisation de Zn(pip)BCP-8

ZnBCP-8 dans le dichlorométhane en présence de 2% de pipéridine

UV-vis λ_{max} /nm 439 (Soret), 591, 624 ;

ECD (CH₂Cl₂) : signal négatif à 435 nm (intensité -8,5 mdeg) et signal positif à 442 nm (intensité 3,6 mdeg)

➤ Synthèse de Mn(III)ClBCP-8

100 mg de base libre sont dissous dans 50 mL dichlorométhane (1éq.) et ajoutés à 50 mL d'une solution saturée de chlorure de manganèse (II) tétrahydraté dans l'éthanol. Le mélange réactionnel est porté à reflux sous flux d'argon. L'avancement de la réaction est suivi par spectroscopie UV-visible et si cela est nécessaire, il convient d'ajouter quelques éq. de sel de manganèse. Le temps de la réaction varie entre 3 et 6 jours. Le mélange est ensuite évaporé à sec et repris au dichlorométhane. Cette phase organique est lavée avec une solution saturée de NaCl puis séchée une nuit sur Na₂SO₄. Après évaporation, le produit obtenu est chromatographié sur colonne ou plaque préparative de silice éluée avec un mélange de CH₂Cl₂ : EtOH 9/1. MnClBCP-8 est isolé sous la forme d'un solide vert. Le rendement de la métallation est environ de 95 %.

Mn(III)ClBCP-8

C₆₀H₇₂N₄O₈MnCl (M : 1066.5). MS (ES) *m/z* 1031.5 (M - Cl) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} /nm 485 (Soret), 381, 405, 549, 598, 638;

ECD (CH₂Cl₂) : signal négatif à 476 nm (intensité -5,2 mdeg) et signal positif à 486 nm (intensité 9,8 mdeg)

[Mn(III)(EtOH)₂BCP-8]Cl

ECD (EtOH) / signal négatif à 469 nm (intensité -5,1 mdeg) et signal positif à 480 nm (intensité 0,6 mdeg)

Mn(III)ClBCP-10

C₆₄H₈₀N₄O₈MnCl (M : 1122.5). MS (ES) *m/z* 1087.5 (M - Cl) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} /nm 481 (Soret), 381, 401, 543, 589, 630 ;

ECD (CH₂Cl₂) : signal négatif à 478 nm (intensité -5,3 mdeg) et signal positif à 486 (intensité 1,4 mdeg)

[Mn(III)(EtOH)₂BCP-10]Cl

ECD (EtOH) signal négatif à 475 nm (intensité -7,8 mdeg)

➤ Synthèse des réactifs utilisés comme réducteurs

ZnHg et Cr(acac)₂ sont synthétisés selon une méthode décrite dans la littérature¹¹¹¹.

Cr²⁺ est obtenu après passage d'une solution de chlorure de chrome (III) sur une colonne remplie de ZnHg.

Le sodium métallique utilisé provient de la société Sigma-Aldrich et est utilisé après avoir été séparé de l'huile protectrice utilisée pour le conditionnement.

➤ Synthèse de Mn(II)BCP-8

- En utilisant Cr(acac)₂

MnClBCP-8 et Cr(acac)₂ sont introduits dans la boîte à gants balayée à l'argon. 20 mg de MnClBCP-8 sont dissous dans 5 ml de toluène dégazé et on ajoute par portions de 100 µl une solution saturée de Cr(acac)₂ dans le toluène dégazé. Après chaque ajout, un prélèvement est effectué afin de contrôler le spectre d'absorption UV-visible du mélange réactionnel. Les ajouts sont poursuivis jusqu'à ce que la réduction soit quantitative. De l'octane a été ajouté à

la solution afin d'essayer de faire cristalliser préférentiellement la porphyrine de Mn(II) ou le complexe de chrome mais les tentatives effectuées n'ont à ce jour permis de purifier Mn(II)BCP-8. Ceci n'a pas pour autant empêché la caractérisation spectroscopique totale (voir ci-après).

- En utilisant le sodium métallique

MnClBCP-8 et un lingot de sodium métallique sont introduits dans la boîte à gants. De petits copeaux de sodium fraîchement découpés sont introduits dans 5 mL de solution de MnClBCP-8 dans le toluène ou le benzène dégazés. Le milieu réactionnel est agité vigoureusement et des prélèvements sont effectués régulièrement afin de contrôler l'avancement de la réaction par spectroscopie d'absorption UV-visible. Le temps de réaction varie de quelques heures à plusieurs jours. Lorsque la réduction est complète, la solution est filtrée afin d'éliminer le sodium métallique et le chlorure de sodium formé. La porphyrine de Mn(II) est alors pure en solution.

Mn(II)BCP-8

C₆₀H₇₂N₄O₈Mn (M : 1031.5). MS (ES) m/z 1032.5 (M + H⁺ - Cl) ;

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} /nm 441 (Soret), 418, 530, 572, 609;

ECD (CH₂Cl₂) : signal positif à 441 nm (intensité 2,2 mdeg)

RÉFÉRENCES

- ¹ Yentzen, W. ; Simpson, M. C. ; Hobbs, J. D. ; Song, X. ; Ema, T. ; Nelson, N. Y. ; Medforth, C. J. ; Smith, K. M. ; Veyrat, M. ; Mazzanti, M. ; Ramasseul, R. ; Marchon, J.-C. ; Takeuchi, T. ; Goddard III, W. A. ; Shelnut, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11085-11097.
- ² a) Gazeau, S. Thèse UJF Grenoble 1, **2001**. b) Maheut, G. ; Castaings, A. ; Pécaut, J. ; Lawson Daku, L. M. ; Pescitelli, G. ; Di Bari, L. ; Marchon, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6347-6356.
- ³ Suslick, K. S. ; Wastson, R.A. *New. J. Chem.* **1991**, *16*, 633-642.
- ⁴ Paulat, F. ; Praneeth, V. K. K. ; Näther, C. ; Lehnert, N. *Inorg. Chem* **2006**, *45*, 2835-2850.
- ⁵ Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Haddad, R. ; Shelnut, J.A. ; Marchon, J.-C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2956-2960.
- ⁶ VanAtta, R.B. ; Strouse, C. E. ; Hanson, L. K. ; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1425-1434.
- ⁷ Das, R.R. ; Rao, K. N. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 227-231.
- ⁸ Brault, D. ; Rougee, M. *Biochem.* **1974**, *13* (22), 4591-4597.
- ⁹ Inamo, M. ; Hoshino, M. ; Nakajima, K. ; Aizawa, S.-I. ; Funahashi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2293-2303.
- ¹⁰ a) Gonzalez, B. ; Kouba, J. ; Yee, S. ; Reed, C. A. ; Kirner, J. F. ; Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*(11), 3247-3249. b) Collman, J. P. ; Hoard, J. L. ; Kim, N. ; Lang, G. ; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*(10), 2676-2681. c) Cohen, I. A. ; Jung, C. ; Governo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *94*(9), 3003-3005.
- ¹¹ Ocone, L. R. ; Block, B. P. *Inorg. Synth.*, Volume 8, 125-132.
- ¹² Robert, A. ; Meunier, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5968-5969.
- ¹³ a) Weschler, C. J. ; Hoffman, B. M. ; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 5278-5280. b) Pecoraro, V. L. ; Baldwin, M., J. ; Gelasco, A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 807-826.

Chapitre VI

Caractérisation par dichroïsme circulaire électronique des chiroporphyrines bridées MBCP-n

Comme nous l'avons exposé au chapitre IV, l'étude des chiroporphyrines bridées par dichroïsme circulaire électronique apporte des informations très intéressantes concernant la structure moléculaire de ces molécules. L'étude des bases libres H₂BCP-8 et H₂BCP-9 ainsi que de leurs complexes de nickel et de zinc a permis de mettre en évidence une corrélation entre le signe de l'effet Cotton et la conformation de la porphyrine. Ainsi, nous avons observé que l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ donne lieu à un signal ECD positif tandis qu'un effet Cotton négatif est associé à l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. L'étude par dichroïsme circulaire électronique des chiroporphyrines comportant 10 à 16 atomes de carbones dans les brides est décrite dans ce chapitre. Les spectres des porphyrines BCP-8 et BCP-9 y sont repris afin d'établir une comparaison.

VI.1. Dichroïsme circulaire électronique des complexes de nickel NiBCP-n

Nous avons étudié les complexes de nickel NiBCP-n (avec n = 8, 9, 10, 11, 12, 14 et 16) en solution dans le dichlorométhane par dichroïsme circulaire électronique. Les spectres de ECD sont présentés sur la figure VI-2. Les spectres d'absorption UV-visible correspondants, enregistrés simultanément, sont présentés sur la figure VI-1.

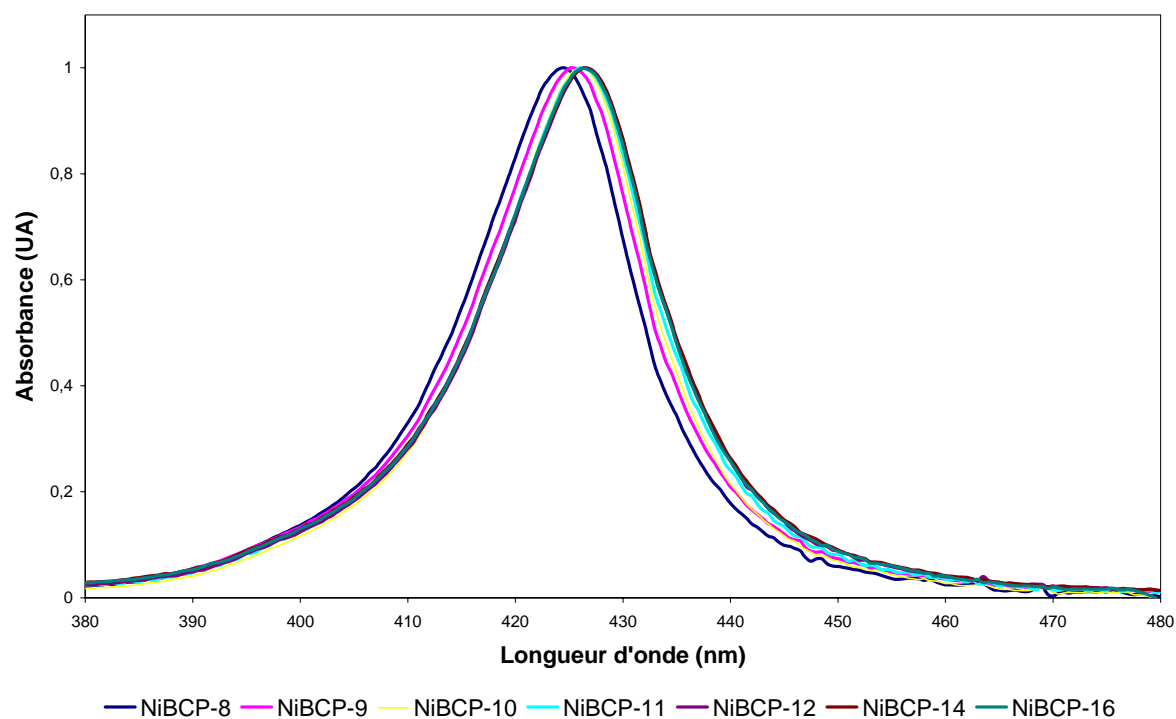


Figure VI-1. Spectres d'absorption UV-visible de NiBCP-*n* dans le dichlorométhane

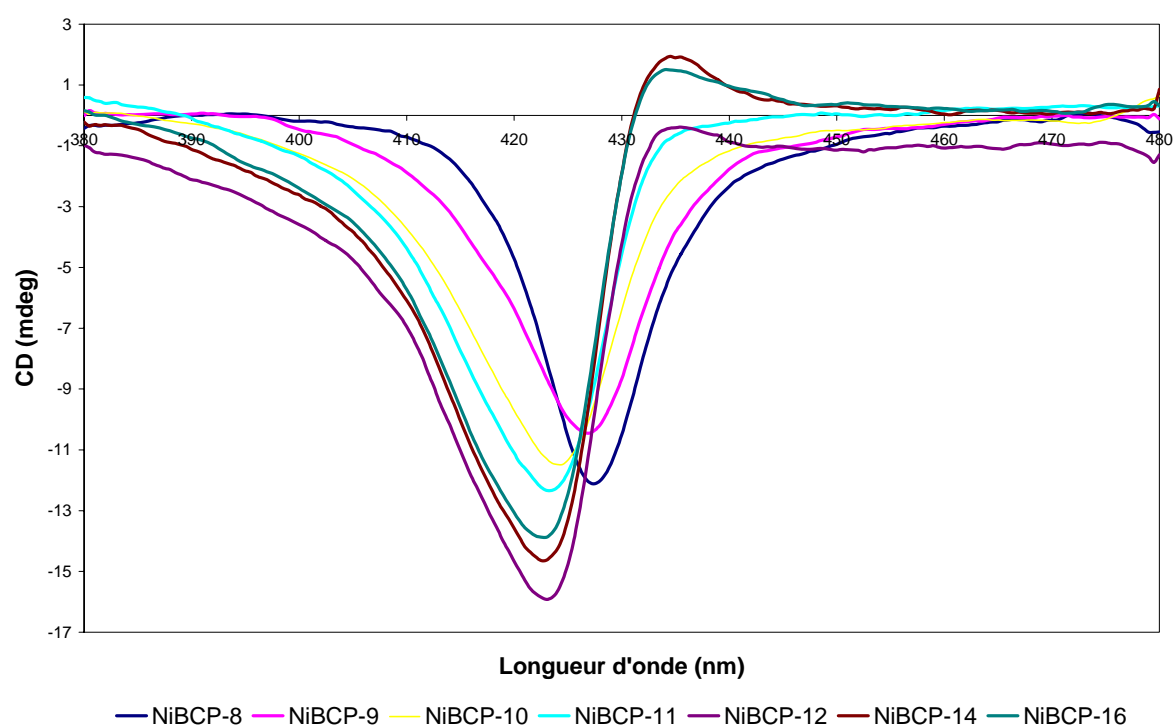


Figure VI-2. Spectres de dichroïsme circulaire électronique de NiBCP-*n* dans le dichlorométhane

Pour toute la série des complexes de nickel, nous pouvons observer un effet Cotton négatif intense au voisinage de la bande de Soret. Pour ces porphyrines, les spectres de RMN ^1H sont très similaires lorsque la longueur des brides varie entre 8 et 16 atomes de carbone. Sur ces spectres, les protons β -pyrroliques résonnent uniquement sous la forme de deux singulets (voir spectre de NiBCP-8 figure II-19 page 74 et référence 1 -page 58-). Le seul atropoisomère présent en solution est donc l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. La corrélation établie précédemment entre le signe de l'effet Cotton et la conformation moléculaire correspond donc aux données observées pour tous les complexes de nickel.

Par ailleurs, nous pouvons noter que pour NiBCP-8, le signal ECD présente une forme symétrique. Ensuite, nous observons l'apparition d'une dissymétrie à partir de $n = 9$, 10 et surtout 11, avec une pente plus importante sur la moitié droite du signal. Au-delà de $n = 12$, cette dissymétrie s'accroît et un lobe positif apparaît vers 435 nm.

Dans les structures RX de NiBCP-8 et NiBCP-10, les carbonyles sont orientés vers l'intérieur du macrocycle, en position équatoriale (voir figure VI-3). En revanche, dans la structure de la tétra-(1S)-*endo*-bornylchiroporphyrine de nickel, représentée sur la figure VI-4, deux des carbonyles sont orientés vers l'extérieur du macrocycle.

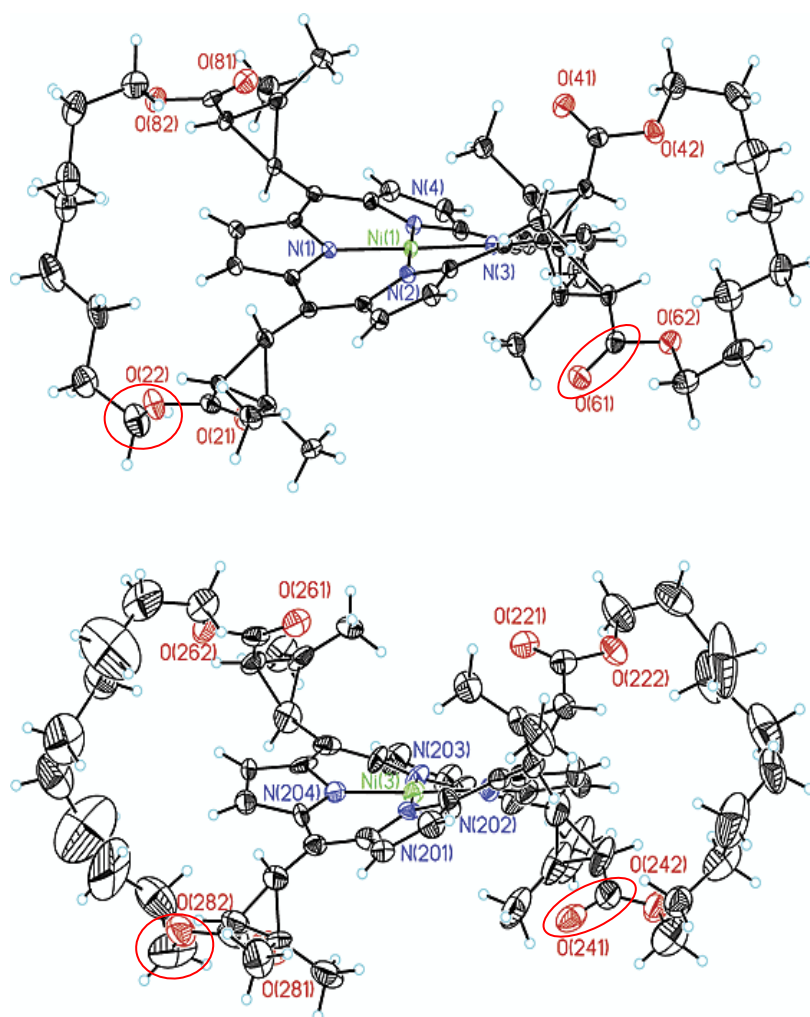


Figure VI-3. Structures RX de NiBCP-8 (en haut) et NiBCP-10 (en bas). Dans chaque structure, deux des carbonyles sont entourés.

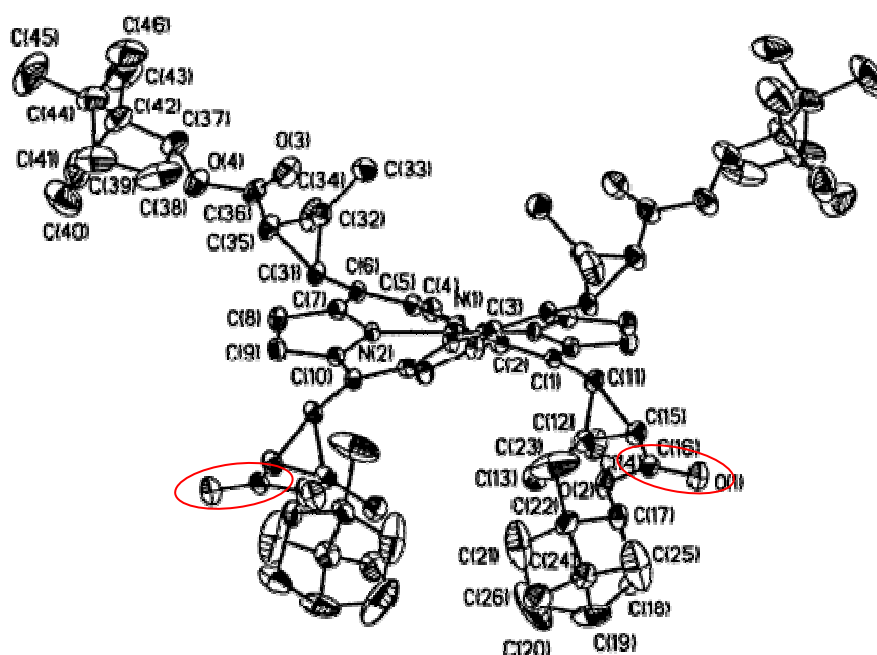


Figure VI-4. Structure RX de la tétra-(1S)-endo-bornylchirophosphine de nickel
Deux des carbonyles sont entourés

L'examen de ces structures RX montre que les groupements carbonyle peuvent prendre différentes orientations dans les chiroporphyrines. Par ailleurs, des simulations par dynamique moléculaire de NiBCP-10 et NiBCP-14 (voir Annexe 3 et Référence 2) ont montré que les groupements carbonyle peuvent adopter plusieurs conformations. Ces groupements carbonyle peuvent se positionner soit en position équatoriale, pointant vers l'intérieur du macrocycle, soit en position axiale. De plus, il existe des différences de liberté de mouvement des brides suivant le nombre de chainons méthylène. En effet, si les brides les plus courtes (8 CH₂) semblent bloquées dans une position, les brides plus longues (n = 9 à 16) ont quant à elles la possibilité d'adopter plusieurs positions ce qui permet aux carbonyles de changer d'orientation². La figure VI-5 montre deux conformations de NiBCP-10 : en orange, la structure cristallographique et en bleu, une structure « accessible » calculée par modélisation moléculaire.

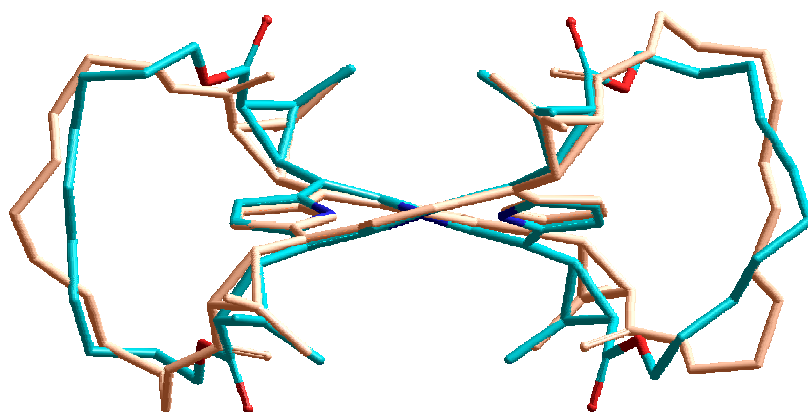


Figure VI-5. Conformations de NiBCP-10 : structure cristallographique du réseau orthorhombique en orange et une structure « accessible » calculée en bleu

Remarque : Dans la structure calculée (en bleu), les quatre carbonyles sont orientés en position axiale. Nous pensons que cette structure est statistiquement défavorisée. En revanche, une structure où un seul carbonyle (voire deux à la fois) peut prendre la position axiale nous paraît plus vraisemblable.

Comme nous l'avons exposé au chapitre IV (et comme il est expliqué dans l'annexe 3), la position relative des groupements carbonyle par rapport au macrocycle porphyrinique peut influencer sur les termes de couplages excitonique et dynamique, et indirectement sur la chiralité intrinsèque. L'étude détaillée de NiBCP-10 (pour lequel nous disposons d'une structure cristallographique³) par nos collaborateurs Lorenzo Di Bari et Gennaro Pescitelli de

l'université de Pise est présentée dans l'annexe 3. Cette analyse montre que même si les différences structurales entre NiBCP-8 et NiBCP-10 sont faibles, les conséquences spectrales peuvent être relativement importantes.

Nous pouvons donc penser que dans le cas des complexes de nickel ayant des brides de 9 à 16 carbones, la forme du signal ECD et notamment la contribution positive qui apparaît progressivement vers 435 nm pourraient provenir de la présence en solution de complexes présentant des conformations légèrement différentes au niveau des groupements carbonyle. Les différentes contributions, en s'additionnant, pourraient alors donner lieu au signal asymétrique que l'on observe.

Afin de mettre en évidence l'apparition de la contribution positive à 435 nm, nous avons effectué une déconvolution heuristique des spectres ECD de NiBCP-n. Les résultats obtenus sont présentés dans l'annexe 3. Selon cette déconvolution, l'intensité de la contribution positive augmente quand la longueur de chaîne augmente.

VI.2. Dichroïsme circulaire électronique des complexes de cuivre CuBCP-n

Nous avons également étudié les complexes de cuivre CuBCP-n ($n = 8, 9, 10, 11, 12, 14$ et 16) en solution dans le dichlorométhane par dichroïsme circulaire électronique. Les spectres ECD sont présentés sur la figure VI-7 et les spectres d'absorption UV-visible correspondants sont présentés sur la figure VI-6.

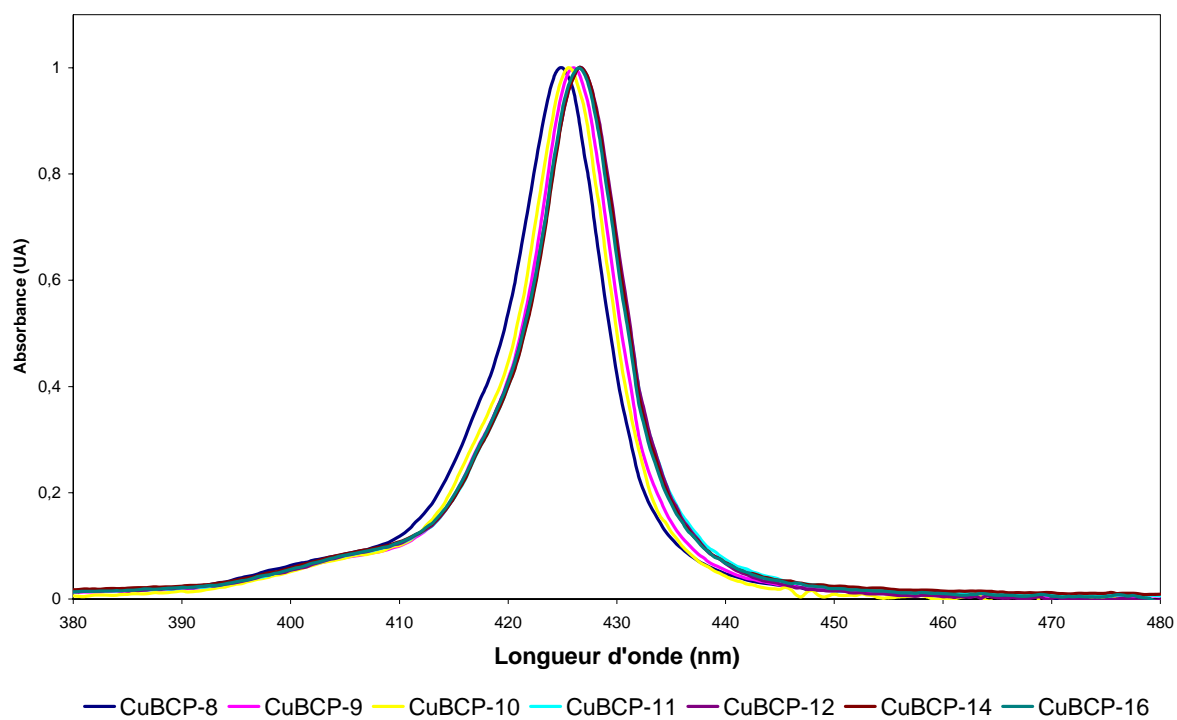


Figure VI-6. Spectres d'absorption UV-visible de CuBCP-*n* dans le dichlorométhane

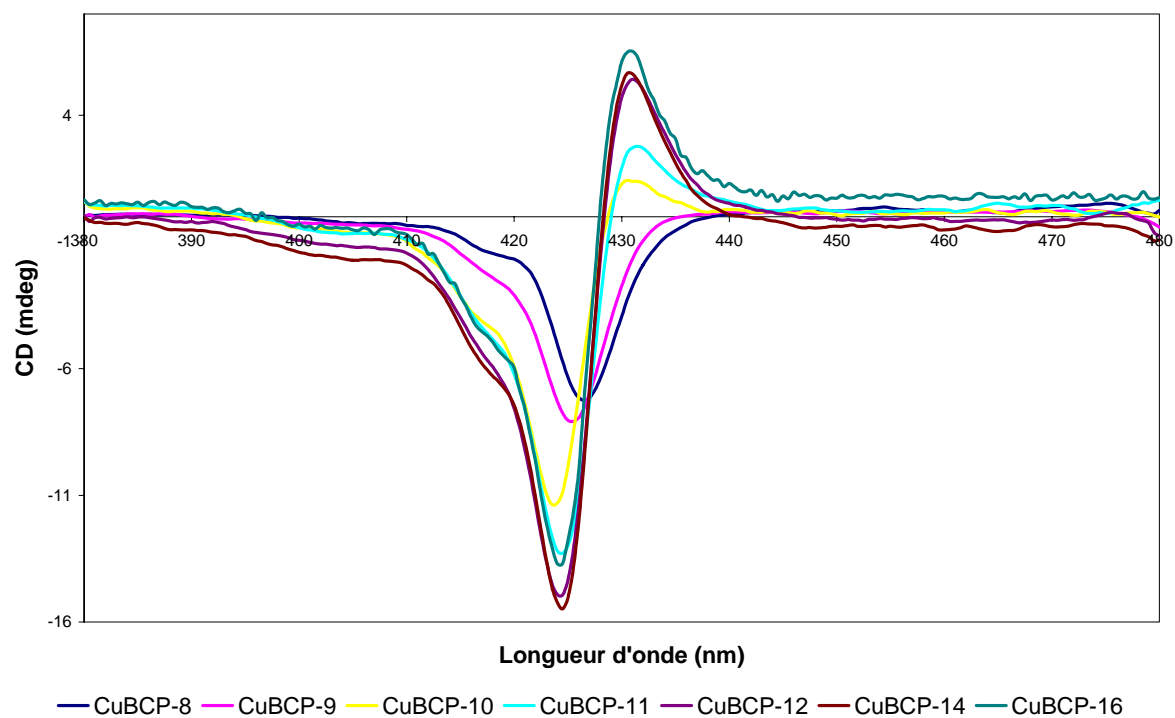


Figure VI-7. Spectres de dichroïsme circulaire électronique de CuBCP-*n* dans le dichlorométhane

Comme pour les complexes de nickel, nous observons dans le cas des complexes de cuivre un signal ECD majoritairement négatif au voisinage de la bande de Soret. Un lobe positif vers 432 nm apparaît pour $n = 10$ et s'intensifie pour les complexes ayant des brides plus longues. Nous pouvons également noter que l'intensité normée des spectres ECD est nettement plus importante pour les chiroporphyrines de cuivre à brides longues ($n = 10$ à 16) que pour les porphyrines ayant les brides les plus courtes ($n = 8$ et 9).

Nous ne disposons pas dans le cas des complexes de cuivre de structures RX qui auraient permis de procéder à la même analyse que pour les complexes de nickel. De plus, nous ne pouvons pas déterminer par RMN ^1H la conformation des porphyrines de cuivre car elles sont paramagnétiques.

Néanmoins, les porphyrines de cuivre ayant une géométrie plan carrée proche de celle des porphyrines de nickel, nous pouvons donc raisonnablement conclure en s'inspirant de l'étude des complexes de nickel que toutes les chiroporphyrines bridées de cuivre existent en solution sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. C'est d'ailleurs sous cette forme qu'existe la tétraméthylchiroporphyrine de cuivre⁴ dont la structure est présentée sur la figure VI-8.

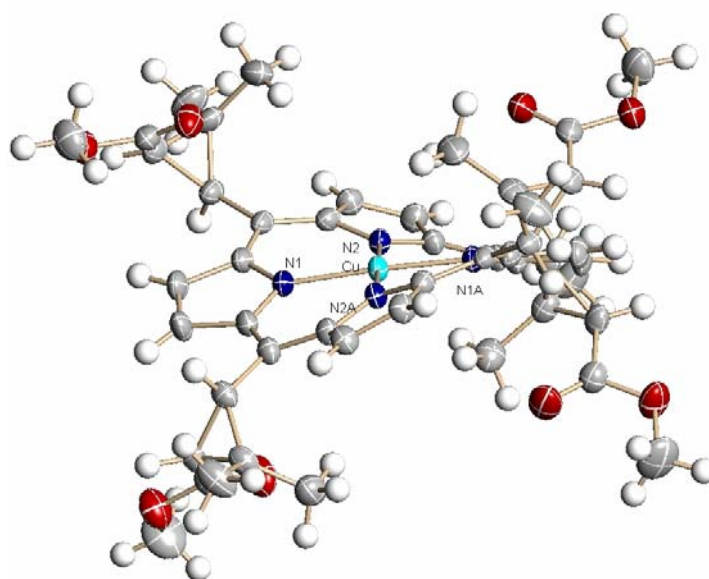


Figure VI-8. Structure RX de tétraméthylchiroporphyrine de cuivre

Par ailleurs nous pouvons également penser que pour un échantillon donné, la superposition des signaux de porphyrines présentant des conformations légèrement différentes au niveau des groupements carbonyle peut expliquer la forme asymétrique du signal ECD avec l'apparition d'un lobe positif vers 432 nm.

Nous notons également qu'il existe une transition supplémentaire dans le spectre UV-Vis par rapport aux complexes de nickel vers 405 nm qui donne lieu à une contribution négative du CD vers 415 nm. Nous n'avons pas pour l'instant d'interprétation à proposer pour expliquer l'origine de cette transition.

VI.3. Dichroïsme circulaire électronique des complexes de zinc ZnBCP-n

Nous avons étudié par dichroïsme circulaire électronique les complexes de zinc ZnBCP-n ($n = 8, 9, 10, 11, 12, 14$ et 16) en solution dans le dichlorométhane. Les spectres de ECD et les spectres d'absorption UV-visible correspondants sont présentés ci-après sur les figures VI-10 et VI-9.

Nous pouvons noter que ZnBCP-8 présente, au voisinage de la bande de Soret, un spectre CD entièrement positif, remarquablement différent du reste de la série. Le signal ECD de ZnBCP-8 a été décrit et analysé au chapitre IV (et dans l'annexe 2). Rappelons que l'étude par RMN ^1H de ZnBCP-8 dans le dichlorométhane deutéré a montré que l'atropoisomère majoritaire est l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (voir chapitre III, page 113).

Pour $n = 9$ à 16 , les spectres ECD des complexes de zinc présentent au voisinage de la bande de Soret un signal majoritairement négatif. Nous pouvons également distinguer un lobe positif vers 430-435 nm. Pour ZnBCP-9 nous avons pu observer sur le spectre RMN ^1H (figure II-23, page 78) que les protons β -pyrroliques résonnent principalement sous la forme de deux singulets (symétrie D_2) : l'atropoisomère majoritaire est donc l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ (présent à plus de 95%). Les spectres des complexes de zinc ayant des brides de 10 à 16 atomes de carbone sont très similaires 1. En conséquence, la corrélation entre le signe du signal ECD et la conformation moléculaire des chiroporphyrines bridées est également vérifiée dans le cas des complexes de zinc puisqu'ici aussi la présence de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ donne lieu à un effet Cotton négatif.

Comme précédemment, nous proposons d'interpréter l'existence d'un lobe positif vers 430 - 435 nm par la superposition de signaux de porphyrines de conformation globale $\alpha\beta\alpha\beta$ présentant des orientations légèrement différentes au niveau des groupements carbonyle des brides.

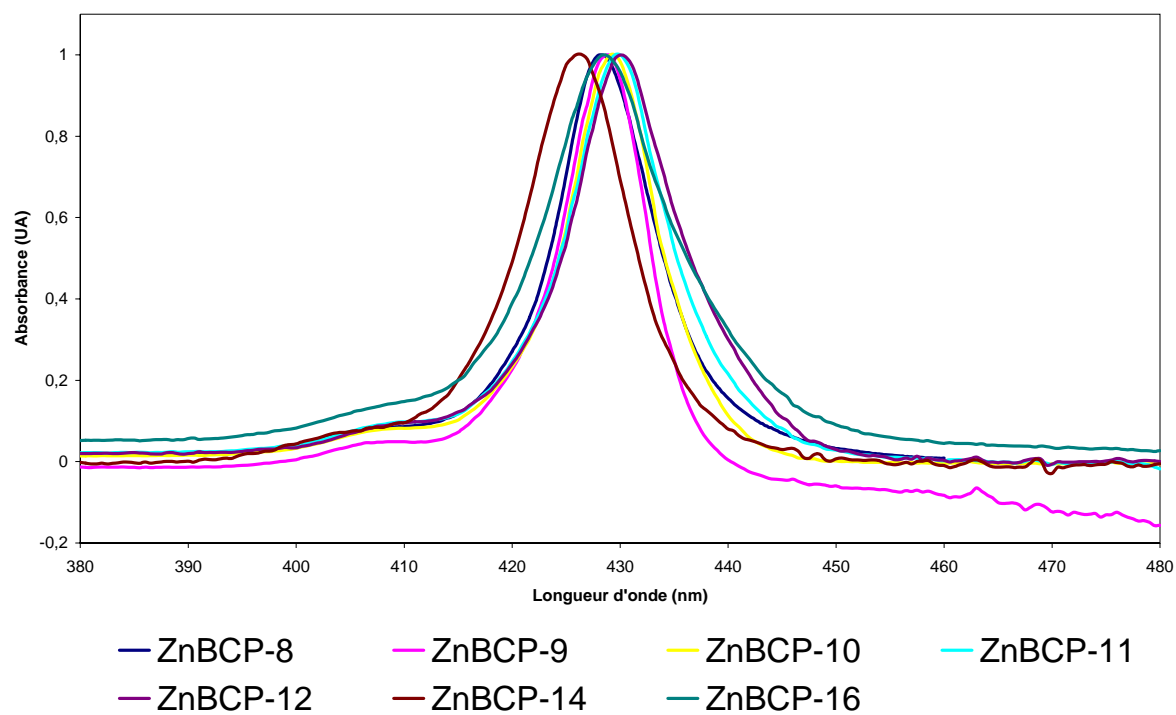


Figure VI-9. Spectres d'absorption UV-vis de ZnBCP-n dans le dichlorométhane

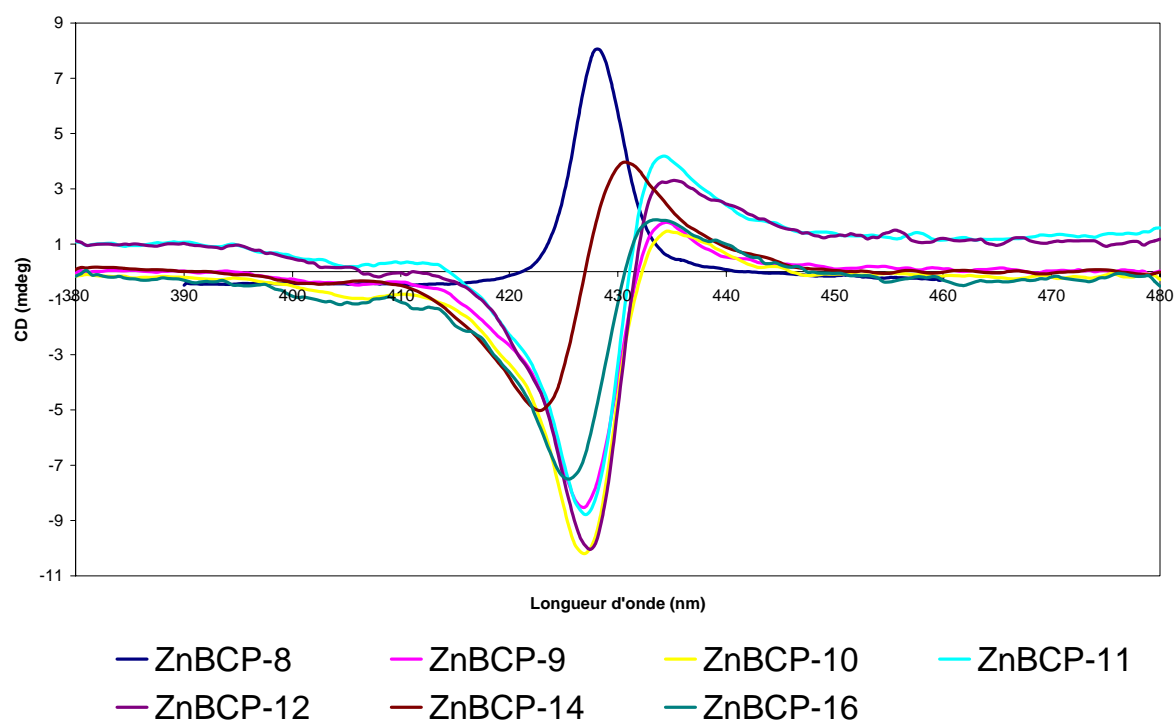


Figure VI-10. Spectres de dichroïsme circulaire électronique de ZnBCP-n dans le dichlorométhane

VI.4. Dichroïsme circulaire électronique des bases libres H₂BCP-n

Nous avons caractérisé les bases libres H₂BCP-n (n = 8, 9, 10, 11, 12, 14 et 16) en solution dans le dichlorométhane par dichroïsme circulaire électronique. Ci-après sont présentés les spectres ECD sur la figure VI-12 et les spectres d'absorption UV-visible correspondants sur la figure VI-11.

Nous pouvons observer une certaine analogie dans l'évolution des spectres des bases libres lorsque n varie par rapport aux complexes de zinc. En effet, nous notons que le spectre de H₂BCP-8, qui existe en solution dans le dichlorométhane majoritairement sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (voir chapitre III, page 114), est entièrement positif et présente une forme tout à fait différente du reste de la série. Pour n = 9 à 16, le spectre ECD des bases libres est majoritairement négatif au voisinage de la bande de Soret et une contribution positive existe vers 430 nm. Les spectres de RMN ¹H de ces bases libres (n = 9 à 16) présentent deux singulets dans la zone des protons β -pyrroliques ce qui implique qu'ils adoptent la conformation $\alpha\beta\alpha\beta$. Le spectre de H₂BCP-9 est présenté sur la figure II-13 page 68.

Comme pour les complexes de nickel, de zinc et de cuivre, nous proposons d'interpréter la forme du signal ECD des bases libres de la façon suivante :

- l'effet Cotton négatif dans la région de Soret est vraisemblablement la signature de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$
- le lobe positif qui apparaît vers 430 nm et qui donne une forme asymétrique au signal proviendrait de la superposition des signaux de porphyrines de conformation $\alpha\beta\alpha\beta$ dont les carbonyles des brides adopteraient des orientations différentes.

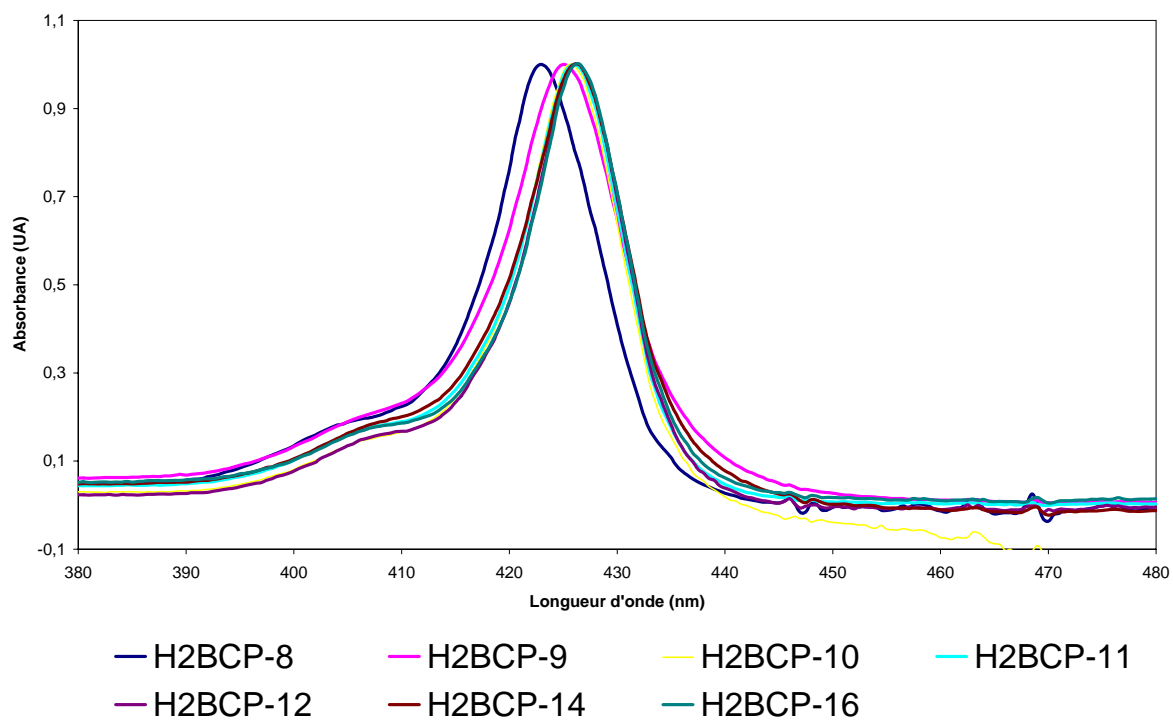


Figure VI-11. Spectres d'absorption UV-visible de H_2BCP-n dans le dichlorométhane

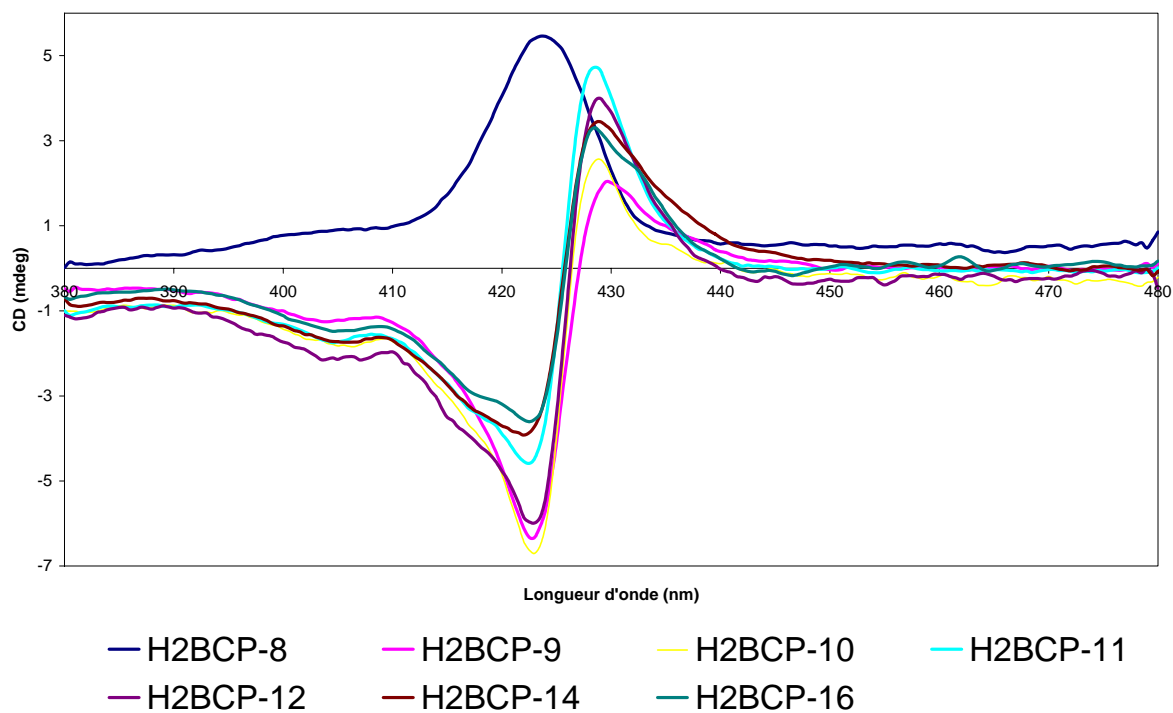


Figure VI-12. Spectres de dichroïsme circulaire électronique de H_2BCP-n dans le dichlorométhane

VI.5. Dichroïsme circulaire électronique des complexes de manganèse(III) MnClBCP-n

Comme nous l'avons fait pour les bases libres, les complexes de nickel, de zinc et de cuivre, nous avons souhaité étudier les complexes de manganèse(III) MnClBCP-n ($n = 8$ à 16) en solution dans le dichlorométhane par dichroïsme circulaire électronique.

Ensuite, nous avons également analysé ces complexes en solution dans le toluène car ce solvant nous paraissait intéressant pour la préparation des complexes de manganèse(II) qui est décrite au chapitre V. Enfin, afin d'évaluer l'influence d'un solvant coordonnant sur l'équilibre conformationnel des complexes de manganèse(III), nous avons choisi de poursuivre l'étude dans l'éthanol.

Il est à noter que pour chaque valeur de n , un même échantillon de MnClBCP-n a été étudié successivement dans les trois solvants, le produit étant évaporé à sec entre deux analyses.

Ci-après sont présentés les spectres ECD au voisinage de la bande de Soret des complexes de manganèse (vers $470 - 480$ nm). Ces complexes ont toutefois été analysés dans une région spectrale plus étendue (entre 300 et 700 nm) et les données sont présentées dans l'annexe 4.

VI.5.1. Dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-n en solution dans le dichlorométhane

Nous avons étudié les complexes de manganèse MnClBCP-n (avec $n = 8, 9, 10, 11, 12, 14$ et 16) en solution dans le dichlorométhane par dichroïsme circulaire électronique. Les spectres de ECD sont présentés sur la figure VI-14. Les spectres d'absorption UV-visible correspondants sont présentés sur la figure VI-13.

La figure VI-13 montre une bonne homogénéité au niveau de la largeur et de la forme des bandes de Soret des chiroporphyrines de manganèse pour $n = 8$ à 14 . Pour $n = 16$, nous observons une bande de Soret un peu plus large et nous n'avons pas pour l'instant d'interprétation à proposer pour l'expliquer.

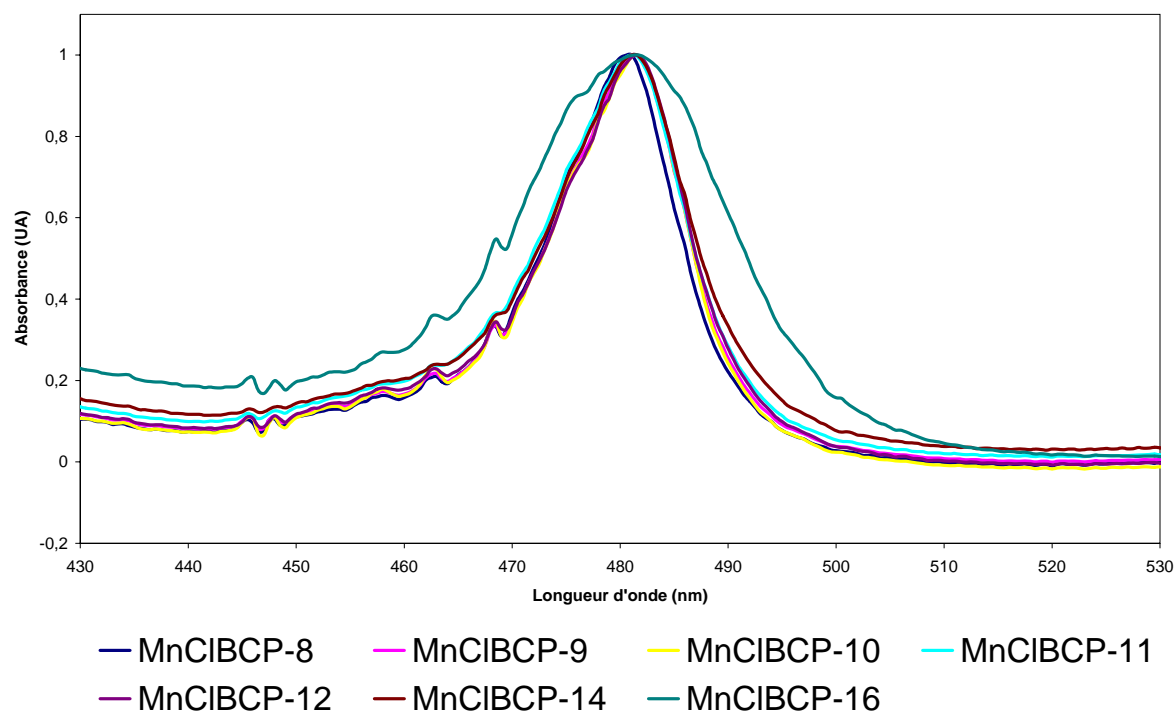


Figure VI-13. Spectres d'absorption UV-visible de MnClBCP-*n* dans le dichlorométhane

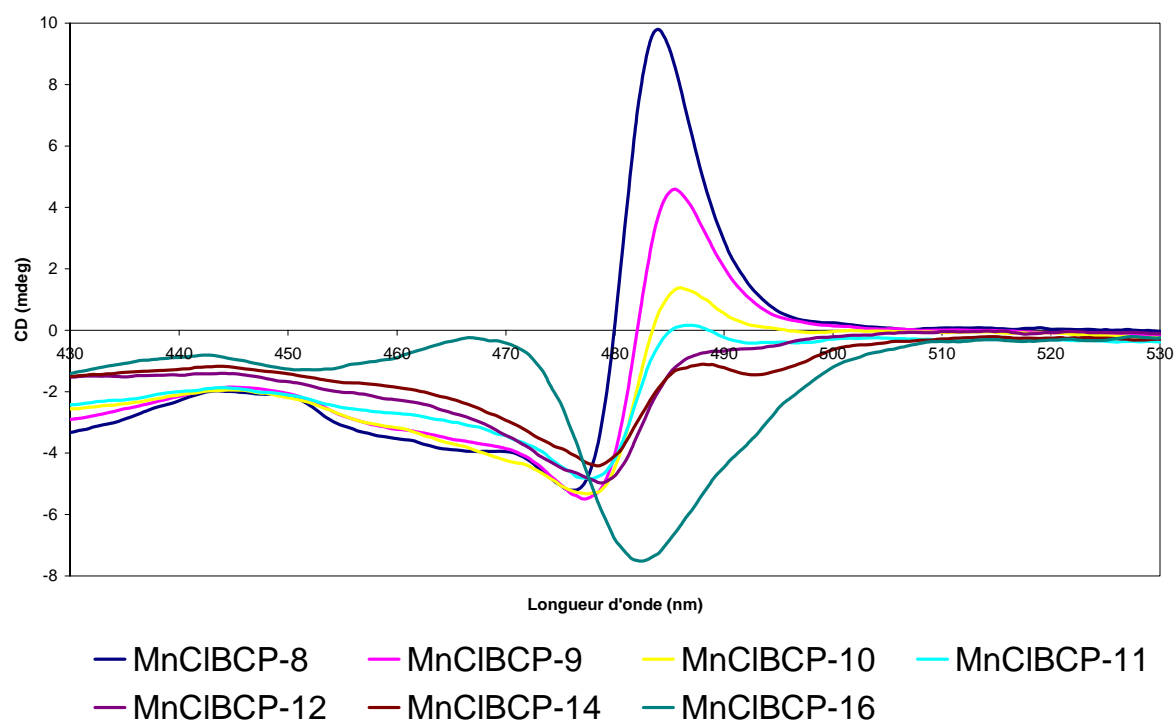


Figure VI-14. Spectres de dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-*n* dans le dichlorométhane

Pour $n = 8$ à 11 , nous observons au voisinage de la bande de Soret, un signal ECD composite avec un lobe négatif entre 476 et 478 nm et un lobe positif vers 485 - 486 nm (figure VI-14). Comme nous l'avons proposé au chapitre V pour MnClBCP-8 et MnClBCP-10, nous pensons que l'effet Cotton négatif correspondrait à la présence de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ tandis que l'effet Cotton positif serait dû à l'isomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$. Rappelons que nous disposons d'une structure cristallographique pour MnClBCP-10⁵ qui présente dans l'unité asymétrique deux molécules de conformation $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et une molécule de conformation $\alpha\beta\alpha\beta$. Ainsi, pour les complexes de manganèse ayant des brides comportant 8 à 11 chainons méthylènes, il est vraisemblable que les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ coexistent en solution.

Le lobe positif vers 485 - 486 nm diminue graduellement en intensité lorsque la longueur des brides augmente de 8 à 11 atomes de carbone et disparaît pour $n = 12$, 14 et 16 . Il est donc probable que la proportion d'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ diminue progressivement lorsque la longueur des brides augmente. Pour $n = 12$ à 16 , nous pouvons raisonnablement envisager que seul l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$, donnant lieu à un effet Cotton négatif, soit présent en solution.

Le spectre ECD de MnClBCP-16 présente toutefois une forme un peu différente du reste de la série. Cette singularité, que nous ne pouvons pour l'instant pas expliquer, est sans doute corrélée également à la forme particulière de sa bande de Soret sur le spectre d'absorption UV-visible (figure VI-13).

Après avoir analysé le signal de dichroïsme circulaire électronique des complexes de manganèse dans le dichlorométhane, nous avons procédé à la même étude dans un solvant aromatique, le toluène. Ce solvant est pour la préparation de Mn(II)BCP-8 qui est décrite au chapitre V.

VI.5.2. Dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP- n en solution dans le toluène

Les spectres ECD de MnClBCP- n ($n = 8$ à 16) en solution dans le toluène sont présentés sur la figure VI-16 et les spectres d'absorption UV-visible correspondants sont présentés sur la figure VI-15.

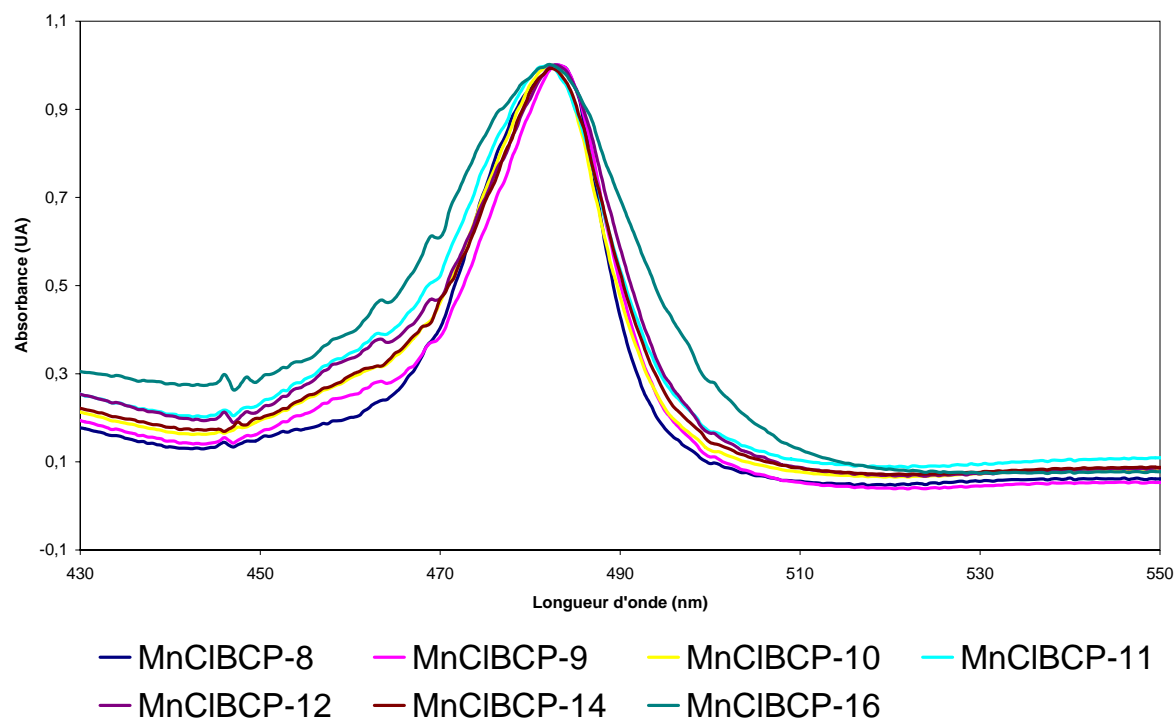


Figure VI-15. Spectres d'absorption UV-visible de MnClBCP-*n* dans le toluène

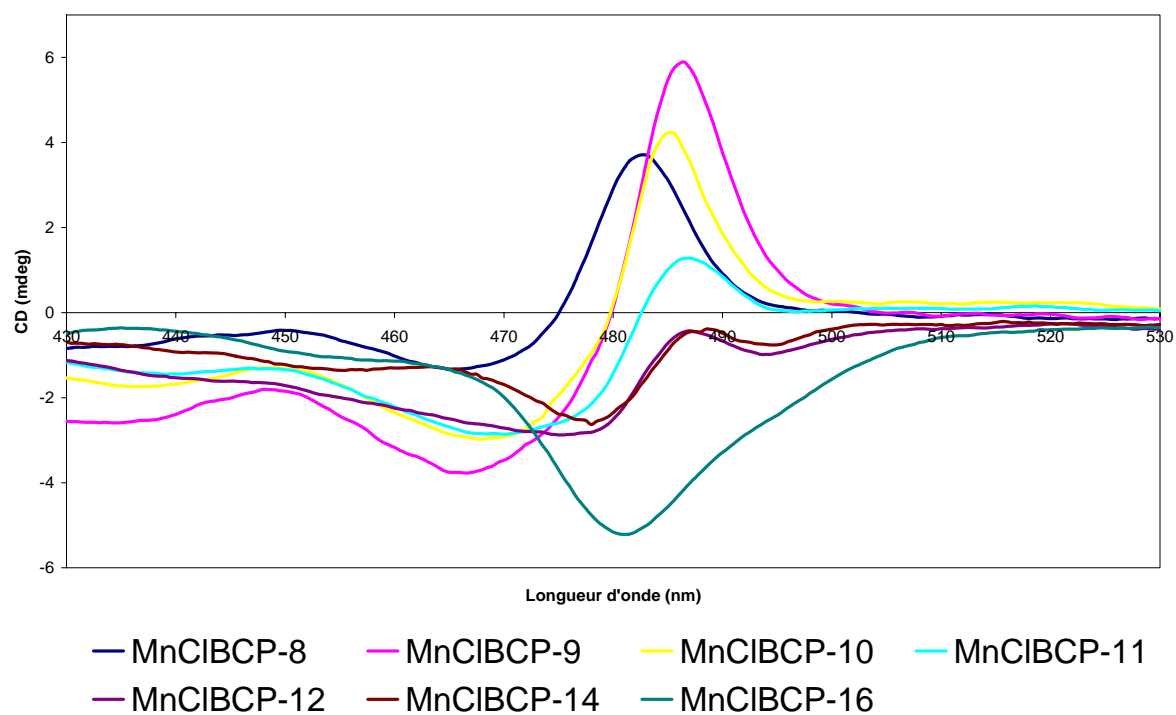


Figure VI-16. Spectres de dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-*n* dans le toluène

L'analyse des complexes de manganèse en solution dans le toluène montre des résultats tout à fait analogues à ceux obtenus dans le dichlorométhane :

- pour $n = 8$ à 11 , les spectres CD sont composites avec une partie négative et une partie positive ;
- pour $n = 12$ à 16 , nous observons un signal entièrement négatif.

Pour $n = 8$ à 11 , nous observons que l'intensité du lobe positif vers $482-486$ nm ne diminue pas de façon monotone lorsque n augmente comme c'était le cas dans le dichlorométhane. Dans le toluène, ce lobe positif atteint une intensité maximale pour $n = 9$.

En conclusion, nous proposons ici une interprétation similaire à celle présentée pour les complexes dans le dichlorométhane. Ainsi, nous pensons que les chiroporphyrines de manganèse ayant des brides avec 8 à 11 atomes de carbone existent en solution dans le toluène sous la forme d'un mélange d'isomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$. La proportion d'isomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ semble augmenter lorsque le nombre d'atomes de carbones dans les brides passe de 8 à 9 puis diminue progressivement les valeurs de n comprises entre 9 et 11 atomes de carbone.

Pour les porphyrines ayant des brides plus longues ($n = 12$ à 16) nous pensons que seul l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ est présent en solution dans le toluène.

Pour la suite de ces travaux, il nous a paru intéressant d'analyser les complexes de manganèse en solution dans l'éthanol qui est un solvant faiblement coordonnant. En effet nous avons observé précédemment avec les complexes de zinc que les chiroporphyrines bridées étaient soumises à un équilibre atropoisomérique fortement dépendant du solvant et largement influencé par la présence d'un ligand axial (voir chapitre III).

VI.5.3. Dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP- n en solution dans l'éthanol

Nous avons caractérisé les complexes de manganèse en solution dans l'éthanol par dichroïsme circulaire électronique. L'éthanol pouvant se coordonner au manganèse en position axiale, il se substitue à l'ion chlorure⁶ et le complexe étudié devient donc $[\text{Mn}(\text{EtOH})_2\text{BCP-}n]\text{Cl}$. Ci-après sont présentés les spectres ECD sur la figure VI-18 et les spectres d'absorption UV-visible correspondants sur la figure VI-17.

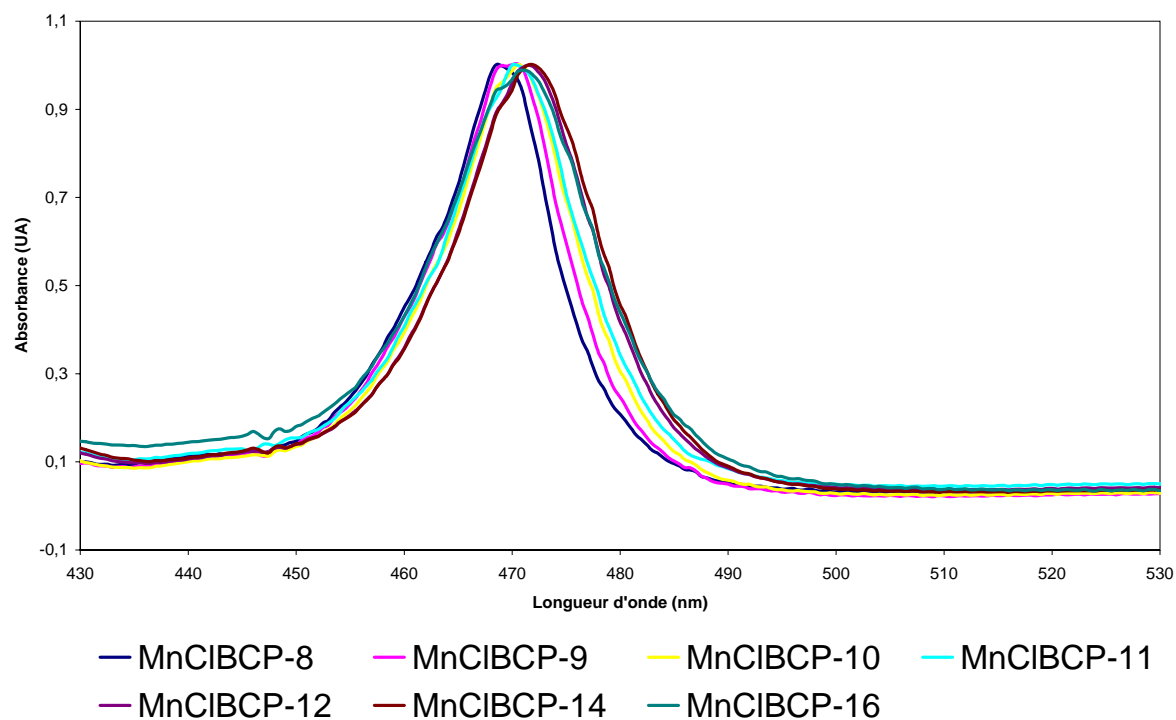


Figure VI-17. Spectres d'absorption UV-visible de $[Mn(EtOH)_2BCP-n]Cl$ dans l'éthanol

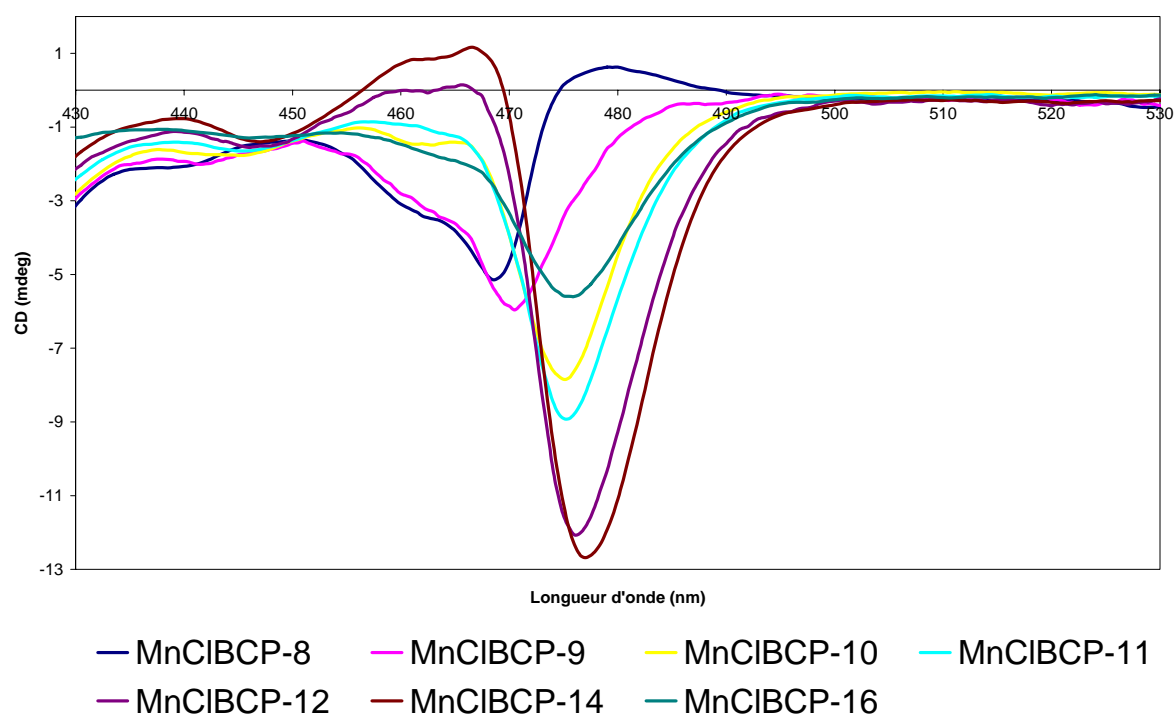


Figure VI-17. Spectres de dichroïsme circulaire électronique de $[Mn(EtOH)_2BCP-n]Cl$ dans l'éthanol

Les spectres d'absorption UV-visible des complexes de manganèse dans l'éthanol montrent des bandes de Soret entre 469 et 472 nm qui sont décalées de 10 à 15 nm vers le bleu par

rapport aux valeurs dans le dichlorométhane et le toluène. Ce décalage est la conséquence directe de la substitution du chlorure par deux molécules d'éthanol en position axiale.

Le signal ECD que nous observons est majoritairement négatif pour tous les complexes de manganèse. Pour les porphyrines ayant les brides les plus courtes ($n = 8$), nous observons un signal composite avec un lobe négatif vers 468 nm et un lobe positif peu intense vers 480 nm. Comme nous l'avons exposé au chapitre V, nous interprétons cette forme de signal par la présence des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$. Pour les chiroporphyrines de manganèse ayant de brides plus longues ($n = 9$ à 16) nous pensons que seul l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ est présent en solution donnant lieu à l'effet Cotton négatif observé.

Nous ne pouvons pas pour l'instant interpréter l'origine de la faible contribution positive observée vers 465 nm pour $[\text{Mn}(\text{EtOH})_2\text{BCP-12}]\text{Cl}$ et $[\text{Mn}(\text{EtOH})_2\text{BCP-14}]\text{Cl}$.

VI.6. Conclusion

Nous avons caractérisé par dichroïsme circulaire électronique les bases libres $\text{H}_2\text{BCP-n}$ ainsi que leurs complexes de zinc, de nickel, de cuivre et de manganèse (avec $n = 8$ à 16) en solution dans le dichlorométhane.

Pour la série NiBCP-n , nous avons observé sur les spectres ECD un effet Cotton négatif qui résulte de la conformation globale $\alpha\beta\alpha\beta$ de ces complexes. Pour porphyrines ayant les brides les plus longues, nous avons observé la présence d'une contribution positive vers 435 nm que nous proposons d'attribuer à la superposition de signaux de porphyrines présentant une diversité d'orientations des groupements carbonyle par rapport au macrocycle. En effet, les calculs de dynamique moléculaire effectués par nos collaborateurs à Albuquerque et à Pise ont montré une certaine flexibilité des brides ayant plus de 8 atomes de carbone, laissant la place à plusieurs conformations accessibles pour les carbonyles. La position relative des chromophores influant sur les couplages électromagnétiques à l'origine du signal ECD, cette flexibilité pourrait expliquer la forme asymétrique du spectre des complexes de nickel.

Nous avons étendu ces conclusions à la série analogue des complexes de cuivre ainsi qu'à $\text{H}_2\text{BCP-n}$ et ZnBCP-n avec $n = 9$ à 16. ZnBCP-8 et $\text{H}_2\text{BCP-8}$ diffèrent du reste de la série puisqu'ils présentent un signal ECD entièrement positif correspondant à l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

En ce qui concerne les complexes de manganèse en solution dans le dichlorométhane et dans le toluène, les données présentées dans ce chapitre ainsi que dans le chapitre V ont conduit aux conclusions suivantes :

- Pour les complexes de manganèse(III) ayant des brides comportant 8 à 11 atomes de carbone, les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ coexistent dans des proportions variables suivant la valeur de n.
- Pour n = 12 à 16, les complexes de manganèse(III) existent vraisemblablement uniquement sous la forme de l'isomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

Nous avons également étudié ces complexes en solution dans l'éthanol. Dans ce solvant, l'atome de manganèse central fixe deux molécules d'éthanol comme ligands axiaux à la place du chlorure ce qui a une influence importante sur l'équilibre atropoisomérique des porphyrines. Pour la chiroporphyrine de manganèse ayant les brides les plus courtes, les isomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$ sont tous les deux présents en solution. En revanche pour n = 9 à 16, seul l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ existe en solution.

Partie expérimentale

- En ce qui concerne les généralités sur les **spectroscopies UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique**, il faut se référer à la partie expérimentale du chapitre IV.
- Les **synthèses des bases libres H₂BCP-n (n = 8 et 9) et de leurs complexes de nickel, de cuivre, de zinc et de manganèse** ont été décrites dans les parties expérimentales des chapitres II, IV et V. Pour les porphyrines analogues avec des brides comportant 10 à 16 atomes de carbone, la synthèse est décrite dans les références 5 et 7.
- **Extrema des spectres d'absorption UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique**

Bases libres

H₂BCP-10 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 425,5 nm ; ECD : signal négatif à 423 nm (intensité -6,7 mdeg)
signal positif à 429 nm (intensité 2,6 mdeg)

H₂BCP-11 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 426 nm ; ECD : signal négatif à 422,5 nm (intensité -4,6 mdeg)
signal positif à 428,5 nm (intensité 4,7 mdeg)

H₂BCP-12 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 426 nm ; ECD : signal négatif à 422,5 nm (intensité -6,0 mdeg)
signal positif à 429 nm (intensité 4,0 mdeg)

H₂BCP-14 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 426 nm ; ECD : signal négatif à 422 nm (intensité -3,9 mdeg)
signal positif à 428,5 nm (intensité 3,4 mdeg)

H₂BCP-16 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 426 nm ; ECD : signal négatif à 422,5 nm (intensité -3,6 mdeg)
signal positif à 428,5 nm (intensité 3,3 mdeg)

Complexes de zinc

ZnBCP-10 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 429 nm ; ECD : signal négatif à 427 nm (intensité -10,2 mdeg)
signal positif à 435 nm (intensité 1,4 mdeg)

ZnBCP-11 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 429,5 nm ; ECD : signal négatif à 427 nm (intensité -8,8 mdeg)
signal positif à 434 nm (intensité 4,1 mdeg)

ZnBCP-12 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 430 nm ; ECD : signal négatif à 427 nm (intensité -9,9 mdeg)
signal positif à 435 nm (intensité 3,3 mdeg)

ZnBCP-14 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 426 nm ; ECD : signal négatif à 423 nm (intensité -5,0 mdeg)
signal positif à 430,5 nm (intensité 4,0 mdeg)

ZnBCP-16 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 428,5 nm ; ECD : signal négatif à 425 nm (intensité -7,4 mdeg)
signal positif à 433 nm (intensité 1,9 mdeg)

Complexes de nickel

NiBCP-10 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 426 nm ; ECD : signal négatif à 423,5 nm (intensité -11,5 mdeg)

NiBCP-11 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 426,5 nm ; ECD : signal négatif à 423 nm (intensité -12,3 mdeg)

NiBCP-12 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 426,5 nm ; ECD : signal négatif à 423 nm (intensité -15,9 mdeg)
signal négatif à 435,5 nm (intensité -0,4 mdeg)

NiBCP-14 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 426,5 nm ; ECD : signal négatif à 422,5 nm (intensité -14,6 mdeg)
signal positif à 434,5 nm (intensité 1,9 mdeg)

NiBCP-16 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 426,5 nm ; ECD : signal négatif à 422,5 nm (intensité -13,9 mdeg)
signal positif à 434,5 nm (intensité 1,5 mdeg)

Complexes de cuivre

CuBCP-10 (CH₂Cl₂)

UV-vis λ_{max} 425,5 nm ; ECD : signal négatif à 423,5 nm (intensité -11,4 mdeg)
signal positif à 431 nm (intensité 1,4 mdeg)

CuBCP-11 (CH_2Cl_2)

UV-vis λ_{max} 426,5 nm ; ECD : signal négatif à 424,5 nm (intensité -13,3 mdeg)
signal positif à 431 nm (intensité 2,7 mdeg)

CuBCP-12 (CH_2Cl_2)

UV-vis λ_{max} 426,5 nm ; ECD : signal négatif à 424 nm (intensité -14,9 mdeg)
signal positif à 431 nm (intensité 5,4 mdeg)

CuBCP-14 (CH_2Cl_2)

UV-vis λ_{max} 426,5 nm ; ECD : signal négatif à 424,5 nm (intensité -15,5 mdeg)
signal positif à 430,5 nm (intensité 5,6 mdeg)

CuBCP-16 (CH_2Cl_2)

UV-vis λ_{max} 426,5 nm ; ECD : signal négatif à 424 nm (intensité -13,7 mdeg)
signal positif à 430,5 nm (intensité 6,5 mdeg)

Complexes de manganèse dans le dichlorométhane

MnClBCP-9 (CH_2Cl_2)

UV-vis λ_{max} 480,5 nm ; ECD : signal négatif à 476 nm (intensité -5,4 mdeg)
signal positif à 485 nm (intensité 4,5 mdeg)

MnClBCP-11 (CH_2Cl_2)

UV-vis λ_{max} 480,5 nm ; ECD : signal négatif à 476,5 nm (intensité -4,8 mdeg)
signal positif à 485,5 nm (intensité 0,08 mdeg)

MnClBCP-12 (CH_2Cl_2)

UV-vis λ_{max} 481 nm ; ECD : signal négatif à 477,5 nm (intensité -4,8 mdeg)

MnClBCP-14 (CH_2Cl_2)

UV-vis λ_{max} 481 nm ; ECD : signal négatif à 477,5 nm (intensité -4,3 mdeg)

MnClBCP-16 (CH_2Cl_2)

UV-vis λ_{max} 480,5 nm ; ECD : signal négatif à 481,5 nm (intensité -7,4 mdeg)

Complexes de manganèse dans le toluène

MnClBCP-8 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)

UV-vis λ_{max} 482,5 nm ; ECD : signal négatif à 464 nm (intensité -1,3 mdeg)
signal positif à 482 nm (intensité 3,7 mdeg)

MnClBCP-9 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)

UV-vis λ_{max} 482 nm ; ECD : signal négatif à 465,5 nm (intensité -3,8 mdeg)
signal positif à 486 nm (intensité 5,8 mdeg)

MnClBCP-10 (C₆H₅CH₃)

UV-vis λ_{max} 481,5 nm ; ECD : signal négatif à 467 nm (intensité -2,9 mdeg)
signal positif à 485 nm (intensité 4,2 mdeg)

MnClBCP-11 (C₆H₅CH₃)

UV-vis λ_{max} 481 nm ; ECD : signal négatif à 469,5 nm (intensité -2,9 mdeg)
signal positif à 486 nm (intensité 1,2 mdeg)

MnClBCP-12 (C₆H₅CH₃)

UV-vis λ_{max} 482,5 nm ; ECD : signal négatif à 474 nm (intensité -2,8 mdeg)

MnClBCP-14 (C₆H₅CH₃)

UV-vis λ_{max} 482 nm ; ECD : signal négatif à 476,5 nm (intensité -2,5 mdeg)

MnClBCP-16 (C₆H₅CH₃)

UV-vis λ_{max} 481 nm ; ECD : signal négatif à 480 nm (intensité -5,2 mdeg)

Complexes de manganèse dans l'éthanol

[Mn(EtOH)₂BCP-8]Cl (EtOH)

UV-vis λ_{max} 468,5 nm ; ECD : signal négatif à 469 nm (intensité -5,1 mdeg)
signal positif à 480 nm (intensité 0,6 mdeg)

[Mn(EtOH)₂BCP-9]Cl (EtOH)

UV-vis λ_{max} 469 nm ; ECD : signal négatif à 470,5 nm (intensité -6,0 mdeg)

[Mn(EtOH)₂BCP-10]Cl (EtOH)

UV-vis λ_{max} 470,5 nm ; ECD : signal négatif à 475 nm (intensité -7,8 mdeg)

[Mn(EtOH)₂BCP-11]Cl (EtOH)

UV-vis λ_{max} 470 nm ; ECD : signal négatif à 475 nm (intensité -8,9 mdeg)

[Mn(EtOH)₂BCP-12]Cl (EtOH)

UV-vis λ_{max} 471 nm ; ECD : signal négatif à 476 nm (intensité -12,1 mdeg)

[Mn(EtOH)₂BCP-14]Cl (EtOH)

UV-vis λ_{max} 471,5 nm ; ECD : signal négatif à 476,5 nm (intensité -12,6 mdeg)

[Mn(EtOH)₂BCP-16]Cl (EtOH)

UV-vis λ_{max} 470,5 nm ; ECD : signal négatif à 475 nm (intensité -5,6 mdeg)

RÉFÉRENCES

¹ Gazeau, S. Thèse UJF Grenoble 1, **2001**

² <http://jasheln.unm.edu/jasheln/default.asp> onglet Chiroporphyrin MD

³ a) Gazeau S. ; Pécaut, J., Marchon, J.-C. *C.R. Chimie* **5** **2002**, 27-31. b) Haddad, R. ; Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Marchon, J.-C. ; Medforth, C. J. ; Shelnutt, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1253-1268.

⁴ Simonato, J.-P. ; these UJF Grenoble 1, 1999, page 177.

⁵ Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Haddad, R. ; Shelnutt, J.A. ; Marchon, J.-C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2956-2960.

⁶ a) Ikezaki, A. ; Nakamura, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2301-2310. b) Hatano, K. ; Anzai, K. ; Iitaka, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 422-427.

⁷ Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Marchon, J.C. *Chem. Commun.* **2001**, 1644-1645.

Chapitre VII

Caractérisation par dichroïsme circulaire vibrationnel des chiroporphyrines bridées MBCP-8 et MBCP-9

VII.1. Introduction

Afin de compléter l'étude conformationnelle des chiroporphyrines bridées, nous avons choisi de les analyser par dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD). Cette technique spectroscopique mesure la différence d'absorption par un échantillon chiral des radiations infrarouge polarisées circulairement gauche (A_L) et circulairement droite (A_R). Son principe est tout à fait analogue à celui du dichroïsme circulaire électronique (ECD) à cela près que le VCD étudie les transitions vibrationnelles dans l'infrarouge au lieu des transitions électroniques dans l'UV-visible pour le ECD.

Durant la dernière décennie, le VCD est apparu comme une technique spectroscopique très prometteuse pour l'étude conformationnelle de composés chiraux^{1,2}. L'intérêt grandissant pour le VCD est également une conséquence des progrès récents obtenus en ce qui concerne les outils informatiques pour les calculs de mécanique quantique. En effet, il est possible de calculer intégralement les spectres IR et VCD d'une molécule chirale pour une configuration donnée à partir de modèles théoriques de chimie quantique^{3,4}, en particulier en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. En comparant les résultats expérimentaux à ces calculs, il devient alors possible de déterminer la configuration absolue de molécules chirales et dans le cas de molécules flexibles, leur conformation.

Cette approche est complémentaire de la RMN pour les molécules organiques chirales. Afin d'illustrer cet aspect, nous citons l'exemple de la 7,10 epoxy guaiadoline qui est une molécule d'origine naturelle possédant 5 carbones asymétriques⁵. Pour cette molécule, 32 configurations absolues sont possibles. Les études par RMN ^1H , ^{13}C , 1D-NOE et 1D-NOESY ont permis de réduire le nombre de stéréoisomères possibles à quatre mais n'ont pas permis de déterminer la structure de la molécule. Ce composé a donc été étudié par VCD et le spectre expérimental obtenu a été comparé aux spectres calculés pour les quatre stéréoisomères. La comparaison a permis de déterminer avec certitude la configuration absolue de la molécule.

Dans le cas des chiroporphyrines bridées, l'utilisation du VCD vient également compléter l'étude en RMN, en particulier pour les complexes paramagnétiques pour lesquels certaines raies de RMN sont trop larges pour déterminer une multiplicité, donc une conformation.

Il est important de noter que le calcul des spectres de VCD est plus facile à mettre en œuvre que celui des spectres de dichroïsme circulaire électronique. En ce qui concerne le ECD, il est

possible de calculer séparément certaines contributions au dichroïsme circulaire mais compte tenu de la complexité des transitions électroniques, nous ne pouvons pas calculer entièrement le spectre. Pour le VCD, comme pour l'absorption infrarouge, cela est réalisable en utilisant la DFT. C'est pourquoi le VCD offre une approche complémentaire à notre étude en dichroïsme circulaire électronique.

Les échantillons de chiroporphyrines bridées MBCP-8 et MBCP-9 ont été analysés en collaboration avec le Dr Thierry Buffeteau du laboratoire de physico-chimie moléculaire (LPCM -UMR 5803-) à l'Université de Bordeaux 1. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe VII.2. Sur ces spectres, ϵ représente le coefficient d'extinction molaire ($A = \epsilon c l$) et $\Delta\epsilon$ représente la différence des coefficients d'extinction molaire associés aux polarisations circulaires gauche et droite ($\Delta A = A_L - A_R = \Delta\epsilon c l$) –voir annexe 6-.

Des résultats de calcul des spectres d'absorption infrarouge et VCD des chiroporphyrines bridées ont été obtenus par le Dr Sylvie Rodin-Bercion de l'UMR Qualitrop (Université des Antilles et de la Guyane/INRA/CIRAD), par le Dr Latévi Max Lawson Daku du Département de chimie physique de l'Université de Genève et par le Dr Dominique Cavagnat du laboratoire de physico-chimie moléculaire (LPCM -UMR 5803-) à l'Université de Bordeaux 1. Ils seront présentés au paragraphe VII.3.

VII.2. Mesure des spectres d'absorption infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel de MBCP-8 et MBCP-9.

Nous avons dans un premier temps analysé les bases libres H₂BCP-8 et H₂BCP-9 ainsi que les complexes ZnBCP-8 et NiBCP-8 dans le chloroforme deutéré. Le chloroforme a été choisi car les porphyrines y sont bien solubles. De plus, la forme deutérée est privilégiée par rapport à la forme protonée car les bandes associées aux modes de vibration C-D interfèrent peu avec les bandes associées aux modes de vibration des produits étudiés.

Dans un second temps, nous avons également analysé le complexe de manganèse(III) MnClBCP-8 dans CDCl₃. Enfin, dans le cas de ZnBCP-8, nous avons étudié l'influence du solvant sur l'équilibre atropoisomérique du complexe.

Les échantillons ont été d'abord analysés par spectroscopie d'absorption infrarouge et immédiatement ensuite par dichroïsme circulaire vibrationnel. Les deux spectres obtenus seront systématiquement présentés conjointement. Le montage optique du VCD ainsi que la méthodologie de traitement du signal sont décrits dans l'annexe 6.

Nous avons choisi de présenter ici uniquement la zone de 1600 à 1800 cm⁻¹ où se situe la vibration d'élongation des fonctions carbonyle car cette région nous a paru particulièrement intéressante pour la caractérisation conformationnelle. Les spectres entre 3100 et 950 cm⁻¹ seront présentés dans l'annexe 6.

VII.2.1. Spectres d'absorption infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel de H₂BCP-8, H₂BCP-9, NiBCP-8 et ZnBCP-8.

Les spectres d'absorption infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel de la base libre H₂BCP-9 et du complexe de nickel NiBCP-8 sont présentés sur les figures VII-1 et VII-2. Ces deux composés sont présentés conjointement car ils possèdent des spectres de RMN très similaires.

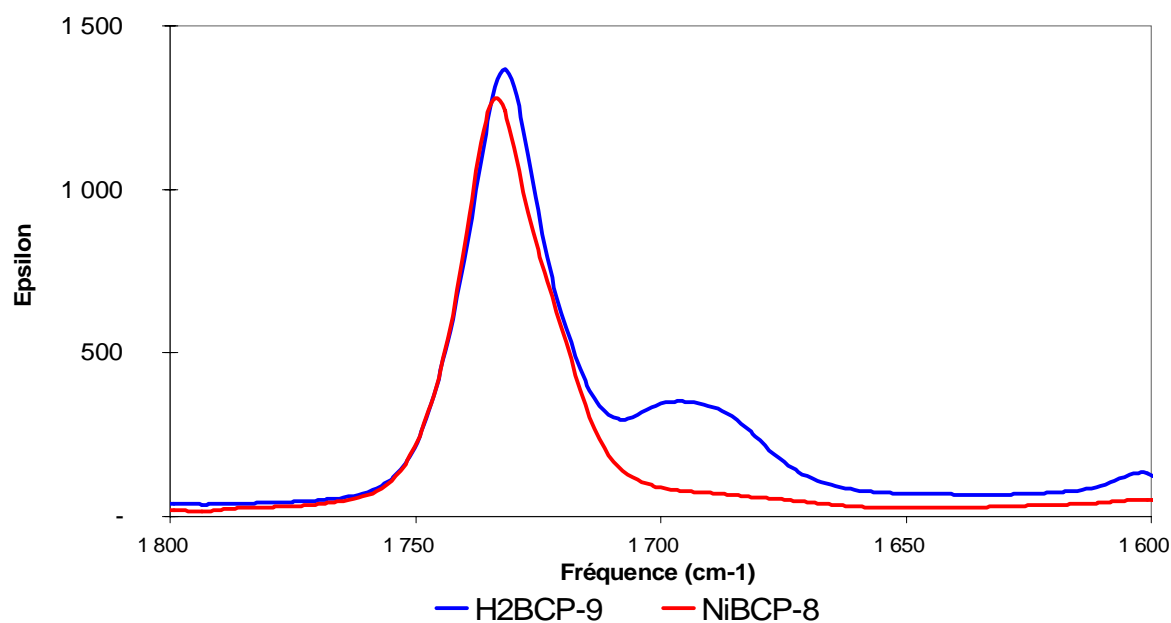


Figure VII-1. Spectres d'absorption infrarouge de H_2BCP-9 et $NiBCP-8$ dans $CDCl_3$

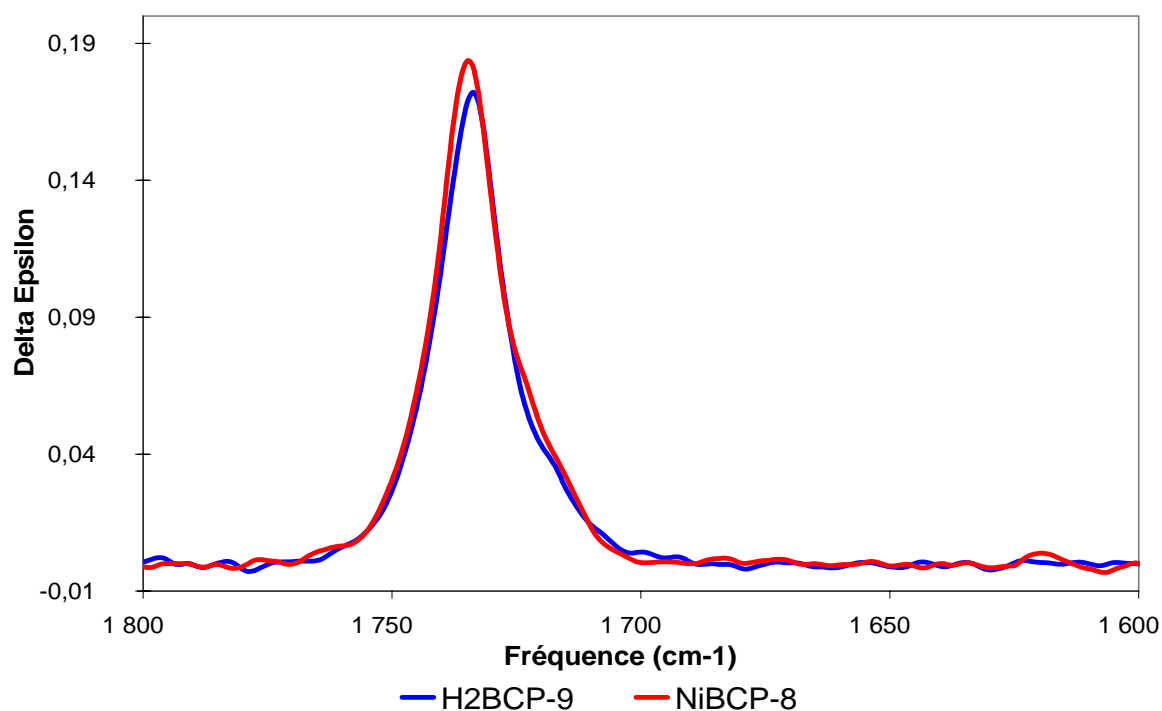


Figure VII-2. Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel de H_2BCP-9 et $NiBCP-8$ dans $CDCl_3$

Le spectre d'absorption IR de $NiBCP-8$ dans le chloroforme deutéré présente une bande associée au mode de vibration d'élongation des fonctions carbonyle à 1734 cm^{-1} . Pour H_2BCP-9 , une bande apparaît à la même fréquence et est accompagnée d'une seconde bande

moins intense à 1693 cm^{-1} . Les spectres VCD de ces deux porphyrines sont très semblables avec une seule bande positive à 1734 cm^{-1} .

L'étude par RMN ^1H présentée au chapitre II, nous indique qu'en solution, NiBCP-8 existe exclusivement sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ de symétrie D_2 . Nous pouvons donc dans un premier temps postuler que la bande IR située à 1734 cm^{-1} et le signal VCD positif à la même fréquence sont caractéristiques de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

Nous avons observé que $\text{H}_2\text{BCP-9}$ existe majoritairement sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ (environ à 86 % dans CDCl_3) mais la RMN montre également la présence de signaux de faible intensité correspondant à un ou plusieurs autres atropoisomères minoritaires. Si l'on peut raisonnablement penser que les bandes IR et VCD à 1734 cm^{-1} correspondent à l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$, l'origine de la bande IR à 1693 cm^{-1} est moins claire. De plus, aucun signal VCD n'apparaît à cette fréquence. Nous pouvons envisager plusieurs hypothèses :

- Cette bande résulte de la présence d'atropoisomères minoritaires ($\alpha\alpha\alpha\alpha$ et/ou $\alpha\alpha\alpha\beta$ et/ ou $\alpha\alpha\beta\beta$)
- Cette bande résulte de la présence d'atropoisomères $\alpha\beta\alpha\beta$ possédant des orientations différentes du groupement carbonyle (comme cela est expliqué au chapitre VI, page 207).

Nous tenterons de déterminer laquelle des deux hypothèses est la plus plausible par comparaison avec les spectres des autres échantillons.

Les spectres d'absorption infrarouge et de VCD de la base libre $\text{H}_2\text{BCP-8}$ et de son complexe de zinc sont présentés sur les figures VII-3 et VII-4. Ces composés présentent des spectres de RMN comparables.

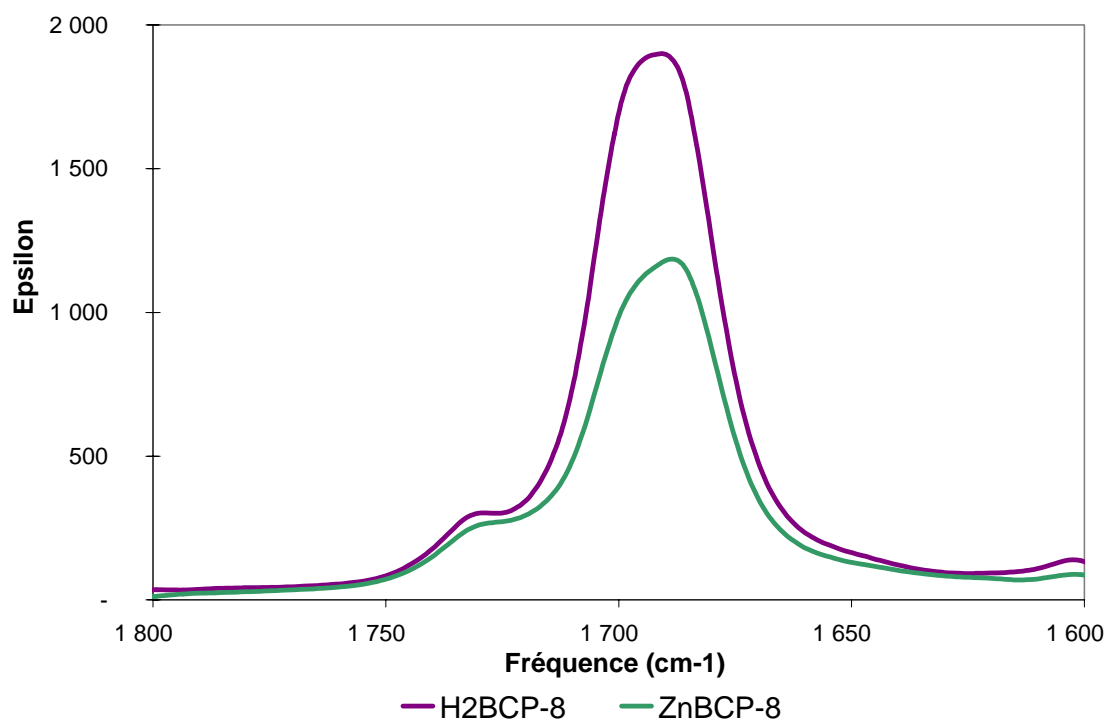


Figure VII-3. Spectres d'absorption infrarouge de H_2BCP-8 et $ZnBCP-8$ dans $CDCl_3$

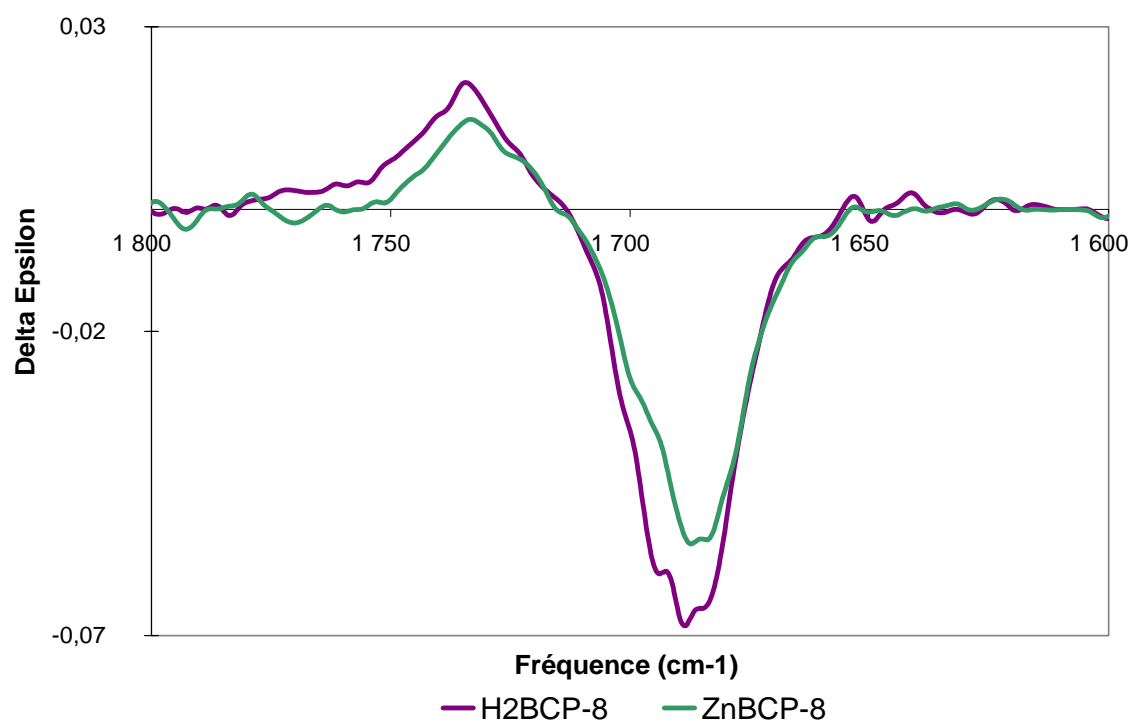


Figure VII-4. Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel de H_2BCP-8 et $ZnBCP-8$ dans $CDCl_3$

Dans le chloroforme deutéré, la base libre H₂BCP-8 et son complexe de zinc présentent :

- deux bandes en IR : la première de faible intensité vers 1732 cm⁻¹ et une seconde, beaucoup plus intense vers 1692 cm⁻¹.
- deux bandes en VCD : la première de faible intensité, positive, vers 1734 cm⁻¹ et une seconde, beaucoup plus intense, négative, vers 1690 cm⁻¹.

Nous savons par la RMN que ces deux composés existent en solution dans CDCl₃ majoritairement sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha$ et nous avons identifié la présence de quelques pourcents d'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ (voir chapitre III, pages 113 et 114). Nous pensons donc que le signal le plus intense en IR et en VCD vers 1690-1692 cm⁻¹ pourrait correspondre à la présence de l'atropoisomère majoritaire $\alpha\alpha\alpha$. Il semble alors plausible que le faible signal vers 1732-1734 cm⁻¹ corresponde à l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ présent en solution.

Nous ne sommes pas à ce jour en mesure de préciser à quel nombre d'onde les autres atropoisomères présents en solution ($\alpha\alpha\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\beta\beta$) pourraient donner lieu à un signal de vibration des fonctions carbonyle.

Après avoir analysé les spectres de H₂BCP-8 et ZnBCP-8, nous pourrions penser que le signal à 1693 cm⁻¹ dans le spectre IR de H₂BCP-9 est lié à la présence de quelques pourcents d'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha$. Toutefois, puisqu'aucun signal négatif à la même fréquence n'apparaît sur le spectre VCD, il est plus probable que cette bande soit associée à l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\beta$ ou $\alpha\alpha\beta\beta$ et que sa contribution au signal VCD soit très faible.

En conclusion, après avoir examiné les spectres IR et VCD de deux composés existant majoritairement sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$, à savoir NiBCP-8 et H₂BCP-9 ainsi que deux composés existant majoritairement sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha$, à savoir H₂BCP-8 et ZnBCP-8, il apparaît qu'une corrélation directe existe entre les caractéristiques vibrationnelles des groupements carbonyle (IR et VCD) et la conformation des chiroporphyrines bridées. Nous pensons que l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ est caractérisé par une bande IR vers 1734 cm⁻¹ et une bande positive en VCD à la même fréquence tandis que l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha$ donne lieu à une bande IR vers 1692 cm⁻¹ et une bande VCD négative à la même fréquence. De plus, nous pouvons remarquer que le mode de vibration d'élongation des groupes carbonyle est observé à plus hauts nombres d'onde pour l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$

que pour l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha$. Les groupes carbonyle étant dirigés vers l'extérieur de la molécule pour l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha$ (au contraire de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$), nous pouvons raisonnablement penser que la plus faible fréquence observée pour cet atropoisomère est due à une interaction privilégiée entre le complexe et le solvant (voir structure $\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8, figure II-22, page 77). En effet, l'influence de liaisons hydrogène sur un groupe carbonyle abaisse la fréquence du mode de vibration C=O en abaissant sa constante de force (la double liaison est affaiblie par la liaison hydrogène). Au contraire, pour l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$, le mode de vibration C=O est observée à une fréquence caractéristique d'un groupe carbonyle « libre » car les interactions avec le solvant ne sont pas favorables pour cet atropoisomère (voir structure $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8, figure II-18, page 73). Nous discuterons de ces effets dans le paragraphe VII.1.3.

Ayant réussi à caractériser par IR et VCD les atropoisomères $\alpha\beta\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\alpha$, nous avons souhaité analyser le complexe de manganèse(III) MnClBCP-8, pour lequel nous attendons (à partir des données de ECD) un mélange de ces deux atropoisomères.

VII.2.2. Spectres d'absorption infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel de Mn(III)ClBCP-8

Nous avons analysé le complexe de manganèse(III) MnClBCP-8 par spectroscopie IR et de VCD dans CDCl_3 . Les spectres correspondants sont présentés sur les figures VII-5 et VII-6. Sur ces spectres sont reprises les données relatives à ZnBCP-8 et NiBCP-8 afin d'établir une comparaison entre ces composés et Mn(III)ClBCP-8.

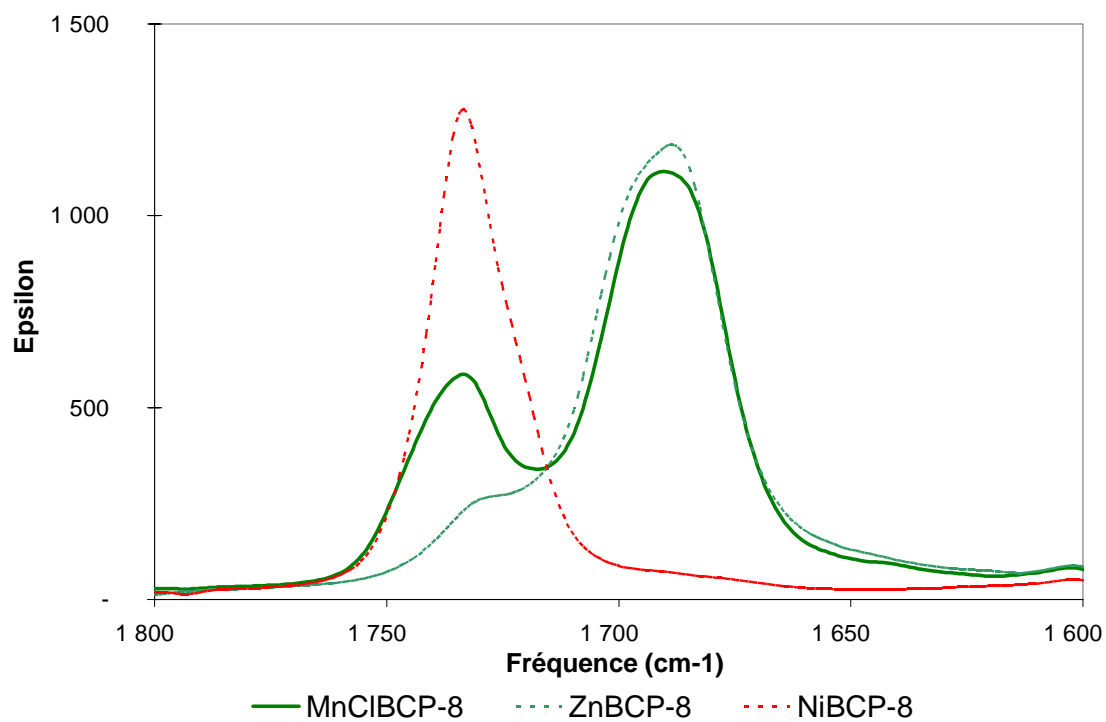


Figure VII-5. Spectres d'absorption infrarouge de MnClBCP-8, NiBCP-8 et ZnBCP-8 dans $CDCl_3$

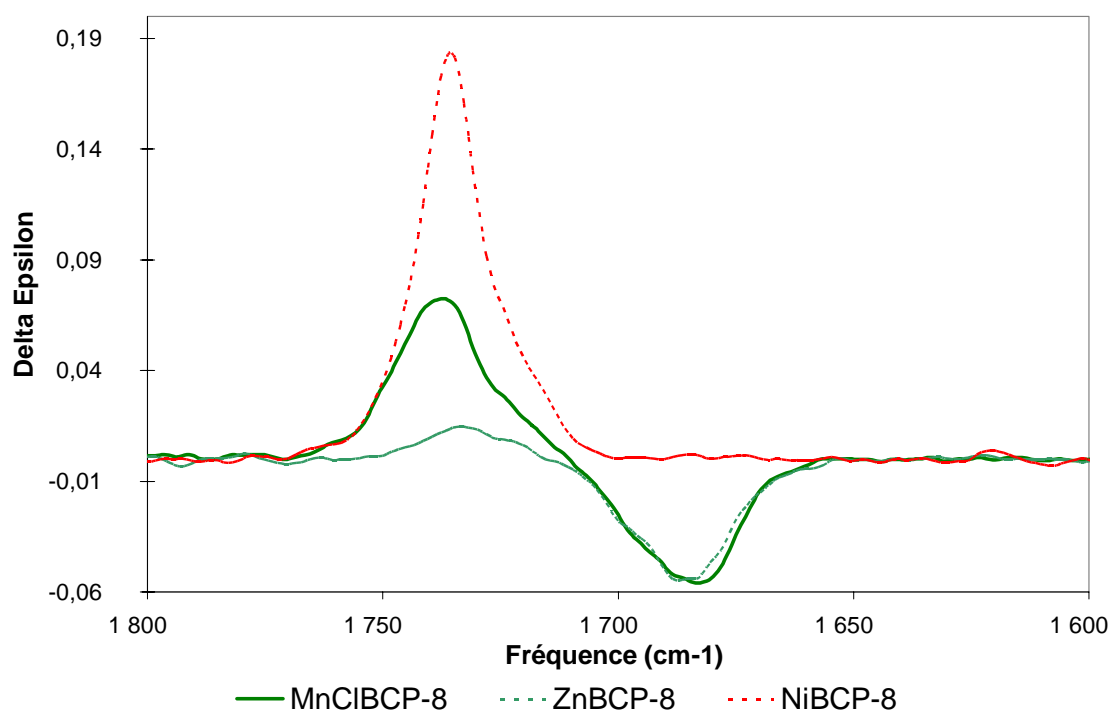


Figure VII-6. Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel de MnClBCP-8, NiBCP-8 et ZnBCP-8 dans $CDCl_3$

La première observation qui est frappante est que les spectres IR et VCD de MnClBCP-8 semblent être intermédiaires entre les spectres de NiBCP-8 et ZnBCP-8. En effet, pour MnClBCP-8, nous pouvons observer :

- deux bandes IR : la première vers 1734 cm^{-1} et une seconde, un peu plus intense vers 1690 cm^{-1}
- deux bandes VCD : la première vers 1736 cm^{-1} et une seconde, d'intensité comparable vers 1688 cm^{-1} .

Nous pouvons donc raisonnablement interpréter ces spectres en disant que ce complexe de manganèse existe en solution dans le chloroforme sous la forme d'un mélange d'atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$. Cette interprétation est par ailleurs en accord avec ce que nous avons observé précédemment en utilisant le dichroïsme circulaire électronique.

Afin de poursuivre nos investigations sur les complexes de manganèse et de confirmer ou d'infirmer le changement de conformation par transfert d'électron que nous avons caractérisé au chapitre V, nous avons souhaité analyser le complexe Mn(II)BCP-8 par IR et VCD.

Nous avons donc procédé à la réduction par le sodium de MnClBCP-8 en solution dans le benzène. La réduction a été suivie par spectroscopie UV-visible et nous avons pu observer la disparition progressive de la bande de Soret à 485 nm caractéristique du complexe de Mn(III) au profit de l'apparition de la bande de Soret à 441 nm caractéristique du complexe de Mn(II). Le milieu réactionnel est filtré lorsque la réduction est totale afin d'éliminer le sodium en excès et le NaCl produit (voir chapitre V, page 197 pour le protocole expérimental).

L'analyse par IR et VCD de la solution ainsi obtenue montre que la solution contient à nouveau du complexe de Mn(III). Nos premiers essais ne nous ont pas permis d'analyser le complexe de Mn(II) pur. Nous pensons que le complexe se réoxyde partiellement dans la cellule utilisée pour les mesures IR et VCD à cause de la présence résiduelle d'oxygène en dépit d'un dégazage prolongé. Il s'agit d'une cellule à pas variable composée de deux fenêtres en BaF₂ de 30 mm de diamètre et présentant un volume mort relativement important (1 ml). Nous envisageons donc de poursuivre nos essais en changeant le type de cellule utilisée afin de prévenir les problèmes liés au dégazage. Nous envisageons par exemple une cellule présentant une surface plus petite et à pas fixe.

VII.2.3. Spectres d'absorption infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel de ZnBCP-8 dans différents solvants.

Pour la suite de ce travail, nous avons souhaité analyser ZnBCP-8 par spectroscopie IR et VCD dans différents solvants car nous avons observé par RMN (chapitre III) que l'équilibre conformationnel du complexe de zinc est fortement dépendant du solvant dans lequel il se trouve. En plus de CDCl_3 , avons choisi deux solvants :

- le tétrachlorure de carbone (CCl_4) car ce solvant ne permet pas de former des liaisons hydrogène et nous voulions observer si en supprimant ce type d'interaction entre le solvant et les porphyrines, certaines bandes étaient déplacées
- le benzène (C_6H_6) car ce solvant aromatique formera certainement des interactions π - π avec le macrocycle porphyrinique et limitera la formation des dimères $(\alpha\alpha\alpha\alpha)_2$ décrits au chapitre III. L'équilibre atropoisomérique s'en trouvera probablement affecté.

Les spectres IR et VCD de ZnBCP-8 dans CCl_4 et C_6H_6 sont présentés sur les figures VII-7 et VII-8. Les spectres de ZnBCP-8 dans CDCl_3 sont repris afin d'établir une comparaison.

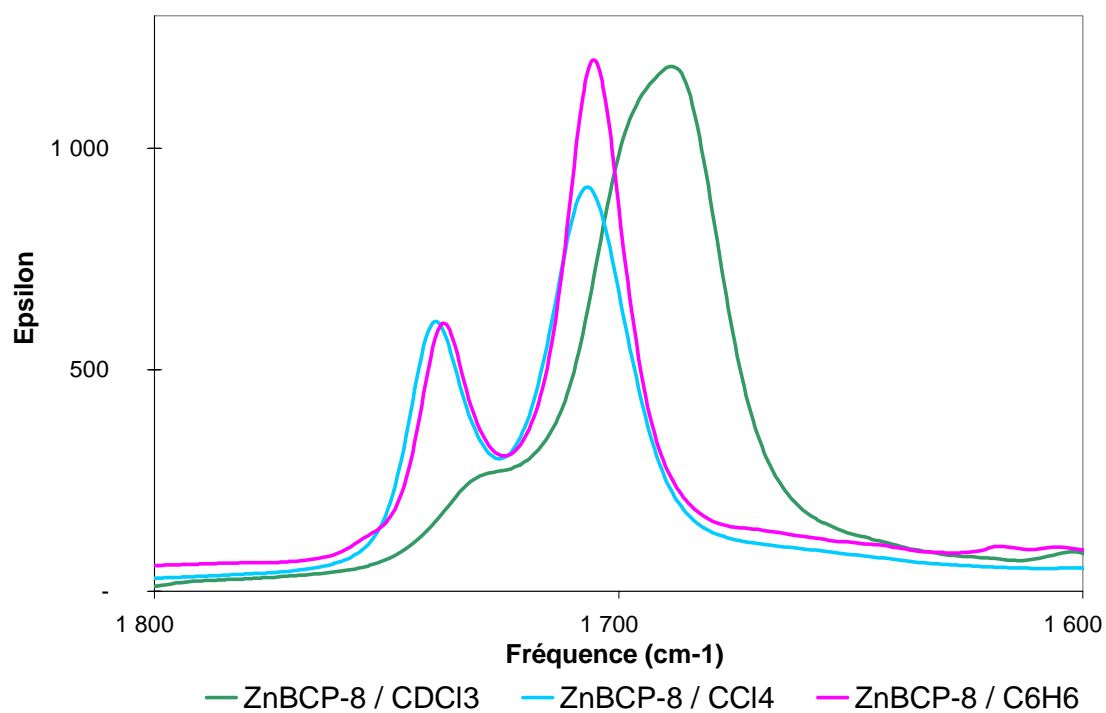


Figure VII-7. Spectres d'absorption infrarouge de ZnBCP-8 dans trois solvants

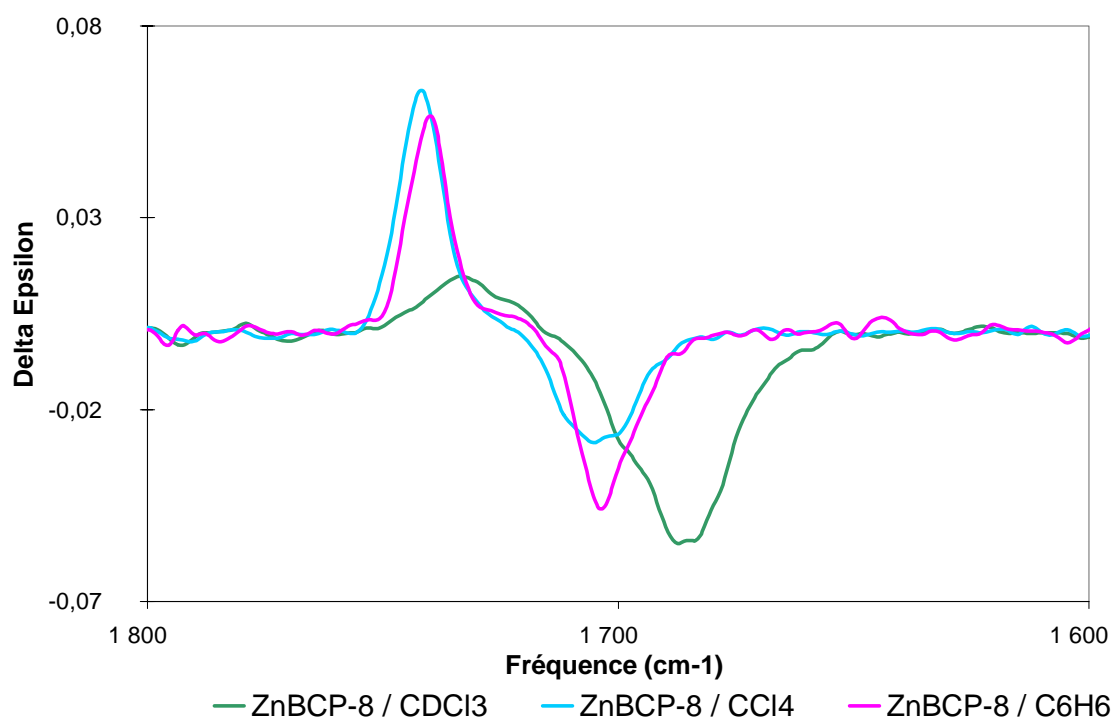


Figure VII-8. Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel de ZnBCP-8 dans trois solvants

Sur les spectres de ZnBCP-8 dans le tétrachlorure de carbone et dans le benzène, nous pouvons observer :

- deux bandes en IR : la première vers 1740 cm^{-1} et la seconde, un peu plus intense vers 1707 cm^{-1}
- deux bandes en VCD : la première, positive, vers 1740 cm^{-1} et la seconde, négative, vers 1706 cm^{-1} .

Les spectres IR et VCD de ZnBCP-8 dans les deux solvants sont très semblables et leurs bandes de vibration C=O présentent un effet hypsochrome par rapport aux mêmes spectres dans CDCl_3 .

Dans le cas de liaisons hydrogène entre le solvant et les groupes carbonyle des porphyrines, nous attendons un effet bathochrome sur la fréquence de vibration C=O en passant de CDCl_3 à CCl_4 , ce qui est observé expérimentalement. L'interaction du solvant avec les groupes carbonyle par liaisons hydrogène permet donc d'expliquer en partie les déplacements en fréquence observés sur le mode d'élongation C=O. De plus, nous n'observons pas de différences en fréquence du mode C=O lorsque le CCl_4 est remplacé par le benzène. Ce résultat confirme bien l'hypothèse émise précédemment, à savoir que le benzène forme préférentiellement des interactions de type π - π avec le macrocycle porphyrinique au détriment de liaisons hydrogène avec les groupes carbonyle.

Ainsi, nous proposons d'attribuer ces deux bandes comme nous l'avons fait pour le chloroforme. La bande à plus haute fréquence (à 1740 cm^{-1}) correspond à la présence de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ tandis que l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ est associé à la bande à plus basse fréquence ($1706\text{-}1707\text{ cm}^{-1}$).

Dans CCl_4 et C_6H_6 , les bandes à 1740 cm^{-1} (en IR et en VCD) sont proportionnellement plus intenses par rapport à celles à 1706 cm^{-1} . Cela signifie que dans ces solvants, la proportion d'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ est plus importante que dans le chloroforme. En RMN nous avons effectivement pu vérifier que l'équilibre atropoisomérique de ZnBCP-8 conduisait à 12 % de forme $\alpha\beta\alpha\beta$ dans le benzène pour seulement 5 % dans le chloroforme. Nous n'avons malheureusement pas été en mesure d'évaluer la répartition des atropoisomères par RMN dans le tétrachlorure de carbone.

Ces premiers résultats expérimentaux concernant H₂BCP-8, H₂BCP-9, ZnBCP-8, NiBCP-8 et MnClBCP-8 ont permis de valider une corrélation simple entre le signe des bandes VCD associées au mode de vibration des fonctions carbonyle et la conformation des chiroporphyrines bridées. La fréquence du mode de vibration C=O est également à prendre en compte et le spectre infrarouge simple permet déjà d'apporter un certain nombre d'informations. En effet, le mode observé à haute fréquence est caractéristique de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ alors que le mode observé à plus basse fréquence est caractéristique de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$. Nous nous sommes ici surtout intéressés à la vibration C=O mais d'autres vibreurs pourraient également permettre de caractériser les différents atropoisomères, et même de mettre en évidence les mélanges d'atropoisomères. Ceci demandera une attribution plus approfondie des modes de vibration observés sur les spectres IR et VCD. Les calculs DFT entrepris sur les divers atropoisomères permettront sans aucun doute de mener à bien ces investigations.

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction de ce chapitre, les mesures des spectres IR et VCD s'accompagnent en général de calculs de chimie quantique permettant d'établir un lien entre les spectres obtenus et la conformation des molécules chirales. Dans le cas des chiroporphyrines bridées, la comparaison entre les différents spectres expérimentaux pour des produits dont nous connaissons la conformation par RMN a déjà permis d'établir ce lien. Toutefois, les calculs de chimie quantique pourraient permettre non seulement d'appuyer notre analyse mais surtout dans le cas de mélanges d'atropoisomères, de dire avec précision dans quelles proportions les différentes formes sont présentes. C'est pourquoi nous avons souhaité développer ce projet en collaboration avec les universités de Bordeaux, de Genève et de la Guadeloupe. Les premiers résultats obtenus sont présentés ci-après.

VII.3. Calcul des spectres infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel de NiBCP-8 et ZnBCP-8 par DFT.

VII.3.1. Première série de calculs

Le Dr Sylvie Rodin-Bercion du laboratoire de chimie des biomolécules à l'Université des Antilles et de la Guyane et le Dr Latévi Max Lawson Daku du département de chimie physique de l'Université de Genève ont effectué les premiers calculs de spectres IR et VCD pour NiBCP-8 et ZnBCP-8.

La démarche de cette approche théorique a été la suivante :

- Dans un premier temps, les géométries des complexes de nickel et de zinc ont été optimisées à l'aide du programme GAUSSIAN⁶.
- Dans un deuxième temps, il a fallu calculer l'énergie des transitions vibrationnelles et l'intensité des bandes d'absorption IR (liée à la variation du moment dipolaire électrique par rapport à la coordonnée normale de vibration) et de dichroïsme circulaire (liée au produit scalaire des variations des moments dipolaires électrique et magnétique par rapport à la coordonnée normale de vibration) à l'aide du programme GAUSSIAN
- Enfin, dans un troisième temps les spectres ont été reconstruits à l'aide du programme Labview⁷ en associant à chaque bande de vibration une lorentzienne de demi-largeur à demi-intensité fixée (5 cm^{-1}).

Pour NiBCP-8 et ZnBCP-8, les atropoisomères $\alpha\beta\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$ ont été calculés et optimisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour ces calculs, la fonctionnelle utilisée est la PBE (Perdew, Burke et Ernzerhof)⁸, les bases utilisées sont la tzvp (triple zeta avec fonctions de polarisation) pour Ni et Zn, la 6-31G* pour les atomes d'azote, et la 6-31G pour les atomes de carbone, oxygène et hydrogène. Les calculs ont été réalisés pour les molécules en phase gazeuse, les effets de solvant n'ont pas été pris en compte.

Comme précédemment, nous ne nous intéresserons qu'à la partie des spectres entre 1550 et 1800 cm^{-1} . Les spectres ont été calculés dans une fenêtre plus large entre ($950\text{ et }1850\text{ cm}^{-1}$) et sont présentés dans leur intégralité dans l'annexe 6.

VII.3.1.1. Étude du complexe de nickel NiBCP-8

Les spectres IR calculés pour les géométries optimisées de $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -NiBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8 sont présentés sur la figure VII-9. Le spectre expérimental de NiBCP-8 dans CDCl_3 est repris à titre comparatif.

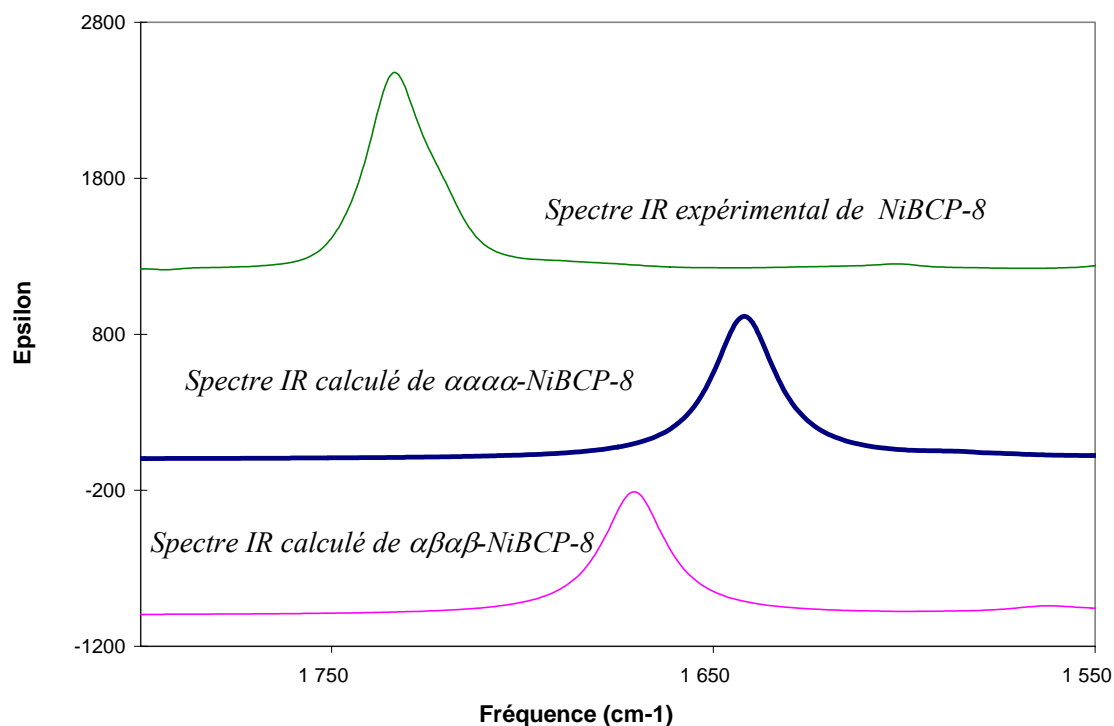


Figure VII-9. Spectres d'absorption infrarouge calculés pour les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -NiBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8 : comparaison avec le spectre expérimental.

Nous pouvons noter que les fréquences calculées sont plus basses que celle observée expérimentalement. Nous pouvons également observer que la fréquence de vibration C=O calculée de $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -NiBCP-8 est plus faible que celle de $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8. Du point de vue expérimental, nous avons effectivement pu observer que l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ donnait lieu à des fréquences du mode de vibration C=O plus faibles que celles de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$. Concernant ce critère, les calculs sont donc bien en accord avec les observations expérimentales. Ce résultat suggère que les différences de fréquences observées pour les atropoisomères $\alpha\beta\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$ sont dues en partie à des effets de solvation (liaisons hydrogène) et en partie à la conformation même de la molécule (les calculs sont réalisés sur une molécule isolée en phase gazeuse).

Examinons alors les spectres VCD correspondants. Ils sont présentés sur la figure VII-10.

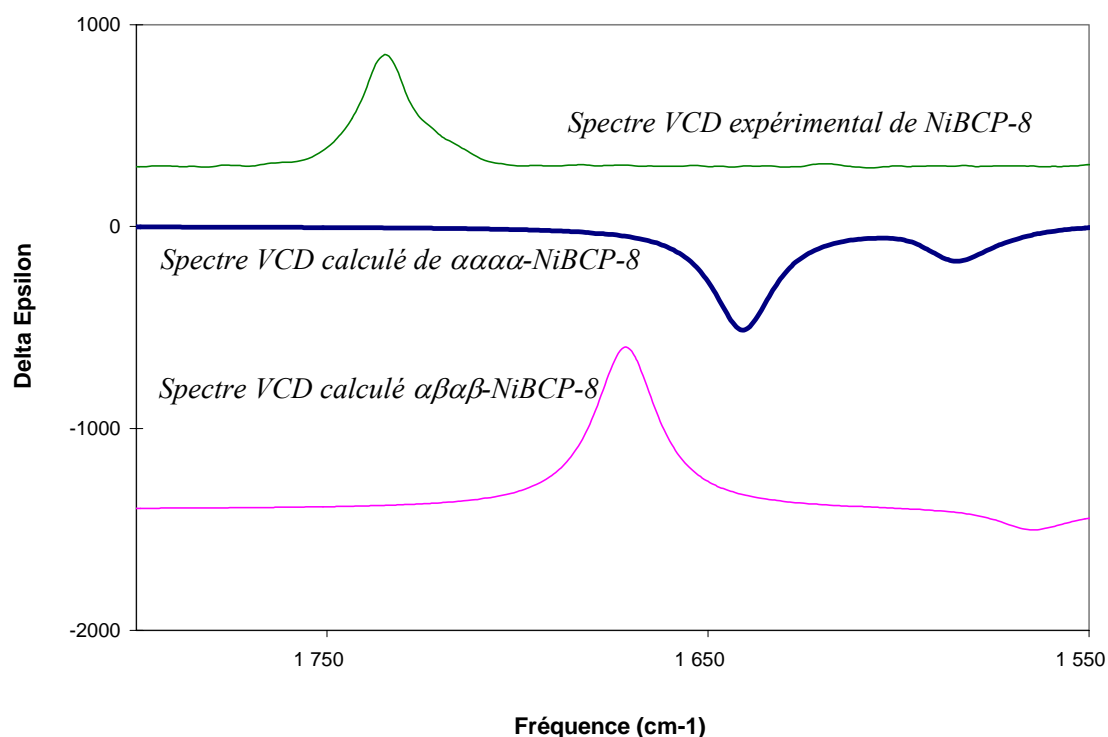


Figure VII-10. Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel calculés pour les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -NiBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8, comparaison avec le spectre expérimental.

Nous pouvons observer que la bande associée au mode de vibration C=O calculée est positive pour $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8 et négative pour $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -NiBCP-8. Comme nous l'avons vu précédemment, NiBCP-8 présente essentiellement une conformation $\alpha\beta\alpha\beta$. Le spectre expérimental avec une bande de vibration C=O positive correspond bien au spectre calculé pour l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ et pas à celui de la forme $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

VII.3.1.2. Étude du complexe de zinc ZnBCP-8

Les spectres IR calculés pour les géométries optimisées de $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-8 sont présentés sur la figure VII-11. Le spectre expérimental de ZnBCP-8 dans CDCl_3 est repris à titre comparatif.

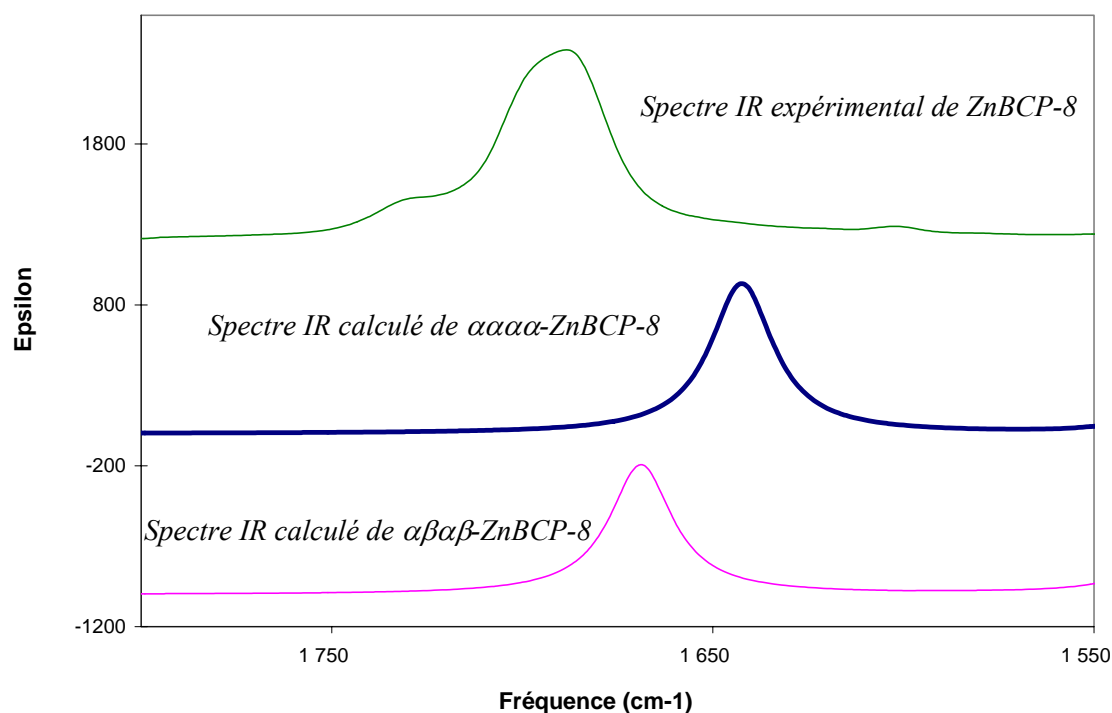


Figure VII-11. Spectres d'absorption infrarouge calculés pour les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-8, comparaison avec le spectre expérimental.

Comme pour le complexe de nickel, nous pouvons observer que les fréquences de vibration calculées sont un peu faibles par rapport aux fréquences expérimentales. De même, nous pouvons observer que conformément aux observations expérimentales, la fréquence associée au mode de vibration C=O calculée pour l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ se trouve à une fréquence plus élevée que celle de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

Les spectres calculés de dichroïsme circulaire vibrationnel sont présentés sur la figure VII-12.

Comme précédemment, le calcul indique que l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ donne lieu à une bande VCD négative pour les groupes carbonyle tandis que la forme $\alpha\beta\alpha\beta$ donne lieu à une bande VCD positive à une fréquence un peu plus élevée. Le spectre expérimental, qui présente une contribution positive et une contribution négative est le résultat de la présence des deux isomères.

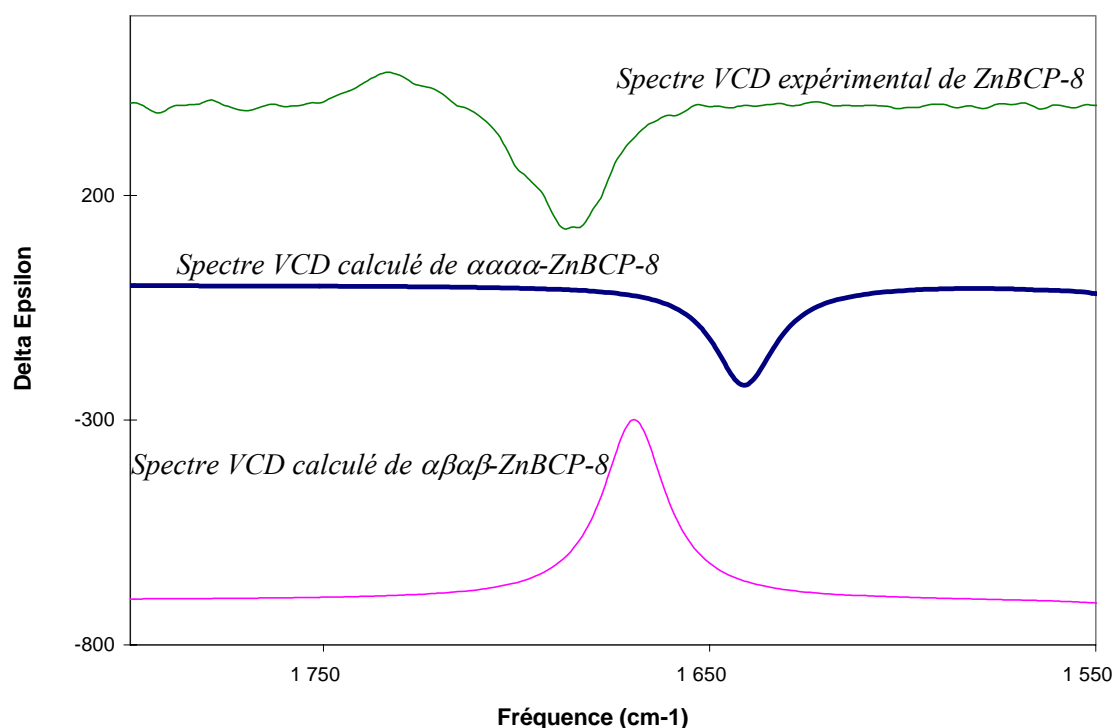


Figure VII-12. Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel calculés pour les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-8, comparaison avec le spectre expérimental.

Si l'on se limite à la zone étudiée ($1550\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$), nous pouvons donc conclure de ces premiers calculs que la fonctionnelle utilisée génère des fréquences de vibration un peu faibles pour les groupes carbonyle par rapport aux fréquences expérimentales mais que la position relative des bandes ainsi que leur signe en VCD est bien conforme aux observations expérimentales.

VII.3.2. Deuxième série de calculs

Afin d'améliorer les spectres calculés pour qu'ils soient mieux en accord avec les observations expérimentales entre 950 et 1850 cm^{-1} , il a été envisagé de réitérer le calcul des spectres IR et VCD en utilisant une autre combinaison de fonctionnelle et de bases. Il s'agit de la fonctionnelle B3PW91 en utilisant les bases 6-31G* pour tous les atomes de la porphyrine y compris le métal central. Ces calculs sont effectués par nos collaborateurs le Dr Thierry Buffeteau et le Dr Dominique Cavagnat du laboratoire de physico-chimie moléculaire de l'université de Bordeaux 1. Ces calculs nécessitent toutefois un temps beaucoup plus important.

Les premiers calculs ont pu être réalisés sur la structure optimisée des atropoisomères $\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-8, $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8. Les spectres IR et VCD de $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8 calculés avec la fonctionnelle B3PW91 sont présentés ci-après (figures VII-13 et VII-14). Ils sont comparés aux spectres calculés avec la fonctionnelle PBE ainsi qu'avec les spectres IR et VCD expérimentaux de NiBCP-8.

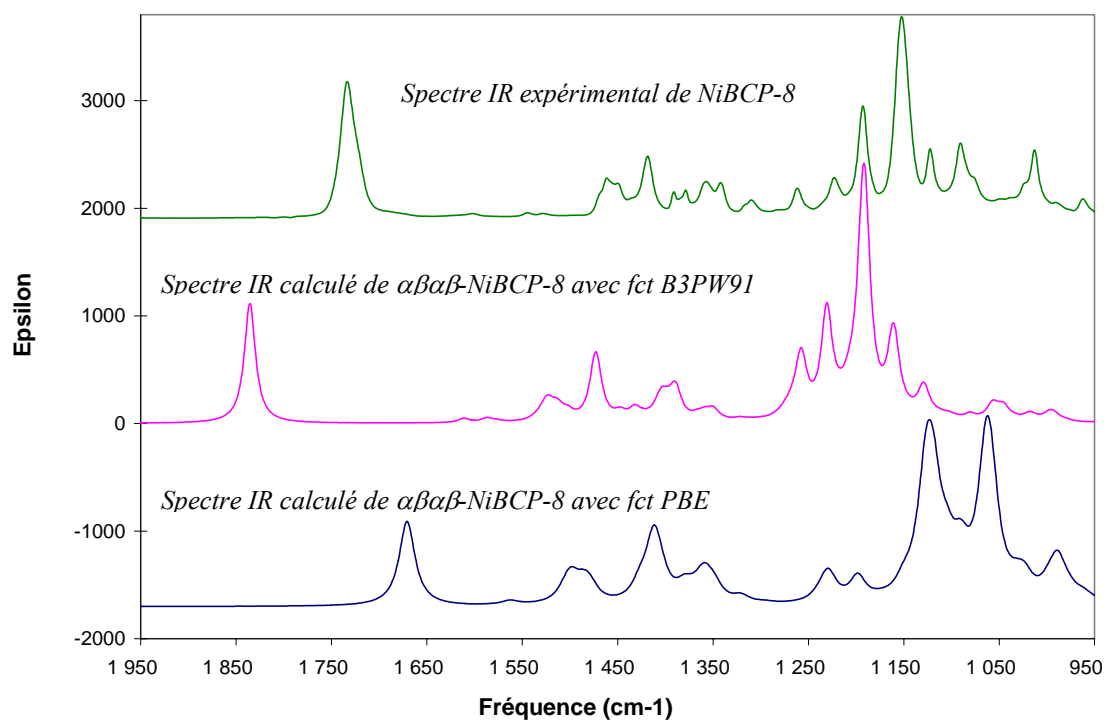


Figure VII-13. Spectres IR calculés de $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8 avec deux fonctionnelles différentes, comparaison avec spectre expérimental de NiBCP-8

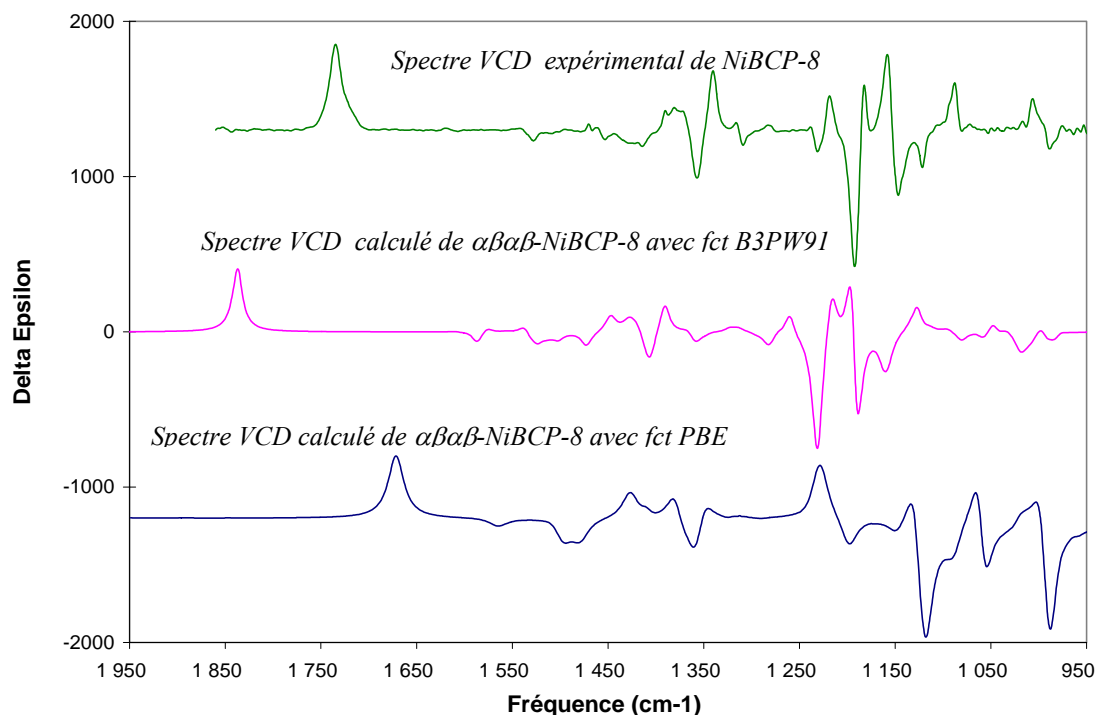


Figure VII-14. Spectres VCD calculés de $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8 avec deux fonctionnelles différentes, comparaison avec spectre expérimental de NiBCP-8

Nous pouvons observer une bien meilleure adéquation entre l'expérimentation et le calcul pour la deuxième série de calculs effectués avec la fonctionnelle B3PW91 et les bases 6-31G*. Le choix des bases et de la fonctionnelle semble mieux reproduire les spectres IR et VCD que ceux utilisés pour la première série de calculs. L'inconvénient est que les seconds calculs sont plus longs et plus coûteux en termes de moyens informatiques nécessaires.

La bonne adéquation entre les spectres calculés avec la fonctionnelle B3PW91 (et les bases 6-31G*) et les spectres expérimentaux nous a donc amenés à poursuivre les calculs. Les spectres IR et VCD calculés des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-8 sont présentés sur les figures VII-15 et VII-16. Les spectres expérimentaux de ZnBCP-8 sont repris sur ces figures afin d'établir une comparaison.

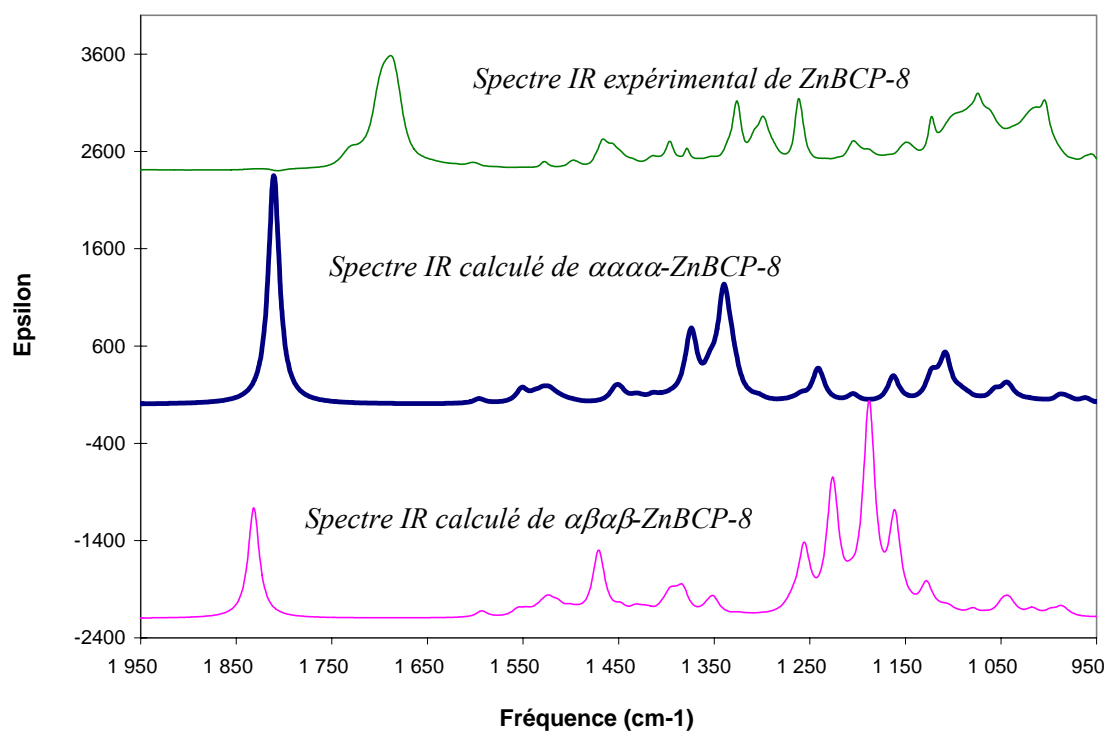


Figure VII-15. Spectres d'absorption infrarouge calculés pour les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-8, comparaison avec le spectre expérimental.

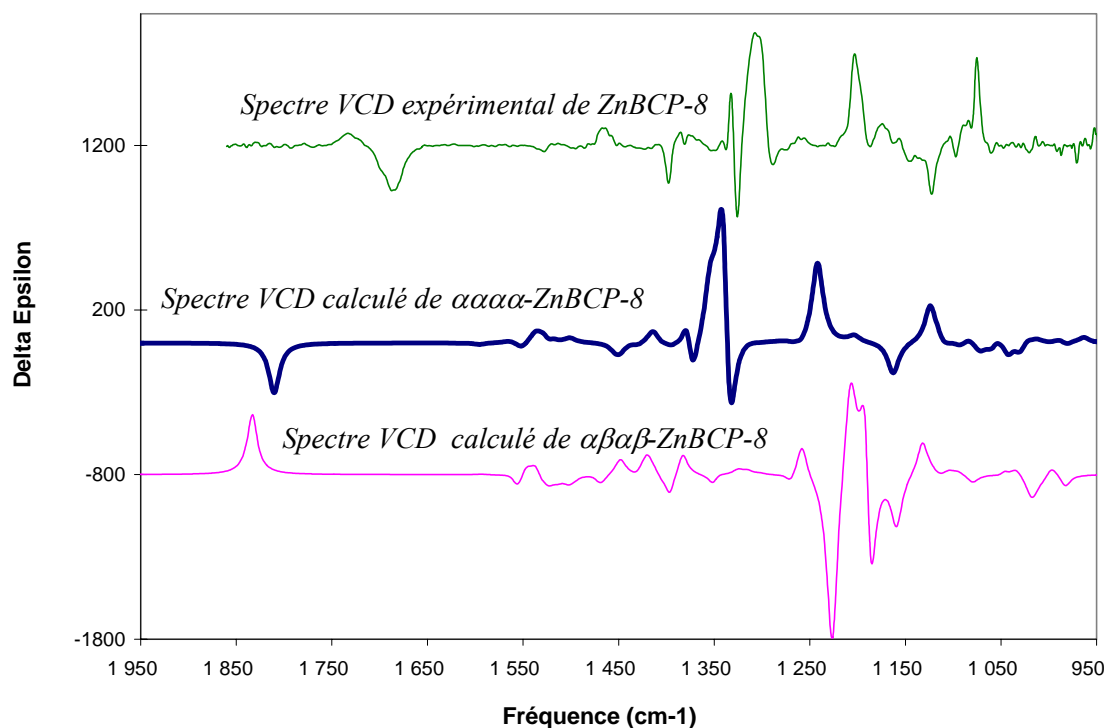


Figure VII-16. Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel calculés pour les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-8, comparaison avec le spectre expérimental.

Si l'on observe la région des carbonyles (entre 1650 et 1850 cm^{-1}), nous pouvons remarquer que les fréquences calculées sont légèrement supérieures aux fréquences expérimentales. Nous notons également que la fréquence de vibration C=O calculée pour l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ est inférieure à fréquence de vibration C=O calculée pour l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ conformément aux observations expérimentales.

Ensuite, en observant les spectres IR et VCD sur toute la fenêtre spectrale, nous pouvons dire que le spectre expérimental reproduit relativement bien une combinaison linéaire des deux spectres calculés (avec un facteur plus important pour l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$). Il conviendra par la suite d'évaluer précisément les proportions de chacun des atropoisomères et de comparer les résultats obtenus avec les données de RMN pour ZnBCP-8.

VII.4. Conclusion

Le dichroïsme circulaire vibrationnel devrait donc dans l'avenir apporter des informations essentielles pour la caractérisation conformationnelle des chiroporphyrines bridées. La possibilité de calculer précisément les fréquences, les signes et les intensités des bandes VCD pour tous les atropoisomères apportera sans aucun doute des indications claires quant à la structure moléculaire de nos porphyrines. L'association de la mesure expérimentale et des spectres calculés nous donnera des réponses formelles pour la détermination de la conformation de nos systèmes. Il sera alors possible de calculer précisément la nature et la distribution des isomères présents en solution pour les chiroporphyrines existant sous la forme d'un mélange d'atropoisomères.

Partie expérimentale

➤ Mesure des spectres IR et VCD

Les spectres IR et VCD ont été enregistrés sur un spectromètre ThermoNicolet Nexus 670 FTIR équipé d'un banc optique pour le VCD⁹. Sur ce banc optique, le faisceau lumineux a été focalisé vers l'échantillon à l'aide d'une lentille en BaF₂ (191 mm de longueur focale), en passant par un filtre optique (dont la nature dépend du domaine spectral étudié), un polariseur à grille en BaF₂ (de chez Specac), et un modulateur photoélastique (Hinds Instruments, type II/ZS50). Le faisceau est ensuite focalisé par une lentille de ZnSe (38.1 mm de longueur focale) sur un détecteur de 1×1 mm² de surface en HgCdTe (ThermoNicolet, MCTA* E6032). Les spectres d'absorption infrarouge et de VCD ont été réalisés avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹ en accumulant 50 et 24000 scans (8 heures) respectivement. Les solutions de porphyrine dans le chloroforme deutéré et le tétrachlorure de carbone ont été réalisées à une concentration de 15 mM et ont été introduites dans une cellule à trajet optique variable avec des fenêtres en BaF₂. Le trajet optique a été fixé à 250 microns. Les solutions de porphyrine dans le benzène ont été réalisées approximativement à la même concentration mais en utilisant un trajet optique de 120 microns. Les corrections de lignes de base ont été réalisées par soustraction du spectre VCD brut des solvants. Dans toutes les expériences, le modulateur photoélastique a été ajusté pour avoir une efficacité maximale à 1400 cm⁻¹. Le traitement informatique des données a été réalisé à l'aide du logiciel classique ThermoNicolet. Les spectres de calibration ont été enregistrés en utilisant une lame biréfringente de CdSe et un second polariseur à grille en BaF₂. Enfin pour obtenir les spectres d'absorption IR des différents composés, l'absorbance du solvant a été soustraite.

➤ Calculs théoriques

Pour la première série de calculs, la fonctionnelle utilisée est la PBE (Perdew, Burke and Ernzerhof), les bases utilisées sont la tzvp (triple zeta avec fonctions de polarisation) pour Ni et Zn, la 6-31G* pour les atomes d'azote, et la 6-31G pour les atomes de carbone, oxygène et hydrogène. Les calculs ont été réalisés pour des molécules en phase gazeuse, les effets de solvant n'ont pas été pris en compte. Cette fonctionnelle et cette base ont été choisies car elles avaient été utilisées auparavant pour le calcul de la stabilité des différents atropoisomères des chiroporphyrines bridées¹⁰. Par ailleurs, cette combinaison était favorable à des temps de calculs relativement courts.

La seconde série de calculs a été réalisée en utilisant la fonctionnelle B3PW91 et la base 6-31G* pour tous les atomes. Ce type de base présente des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses. Un facteur multiplicatif de 0.966 a été appliqué aux spectres. Ce facteur sert à recadrer les fréquences calculées (modèle harmonique) avec les fréquences observées expérimentalement (qui présentent une anharmonicité plus ou moins marquée en fonction des modes considérés). C'est pourquoi, les fréquences calculées sont en général toujours plus hautes que les fréquences expérimentales. Pour calculer le facteur multiplicatif, nous faisons la moyenne sur les principaux modes observés expérimentalement des ratios : fréquence expérimentale / fréquence calculée.

- Caractérisation IR et VCD de MBCP-8 et MBCP-9 : fréquence et intensité du mode de vibration d'élongation C=O

L'intensité de la bande de vibration est présentée entre parenthèses après le nombre d'onde (ν_{CO}).

Caractérisation de H₂BCP-8

IR (CDCl₃) : ν_{CO} (cm⁻¹) = 1692 (1897) et 1732 (260)

VCD (CDCl₃) : ν_{CO} (cm⁻¹) = 1690 (-0.055) et 1734 (0.014)

Caractérisation de H₂BCP-9

IR (CDCl₃) : ν_{CO} (cm⁻¹) = 1693 (346) et 1733 (1035)

VCD (CDCl₃) : ν_{CO} (cm⁻¹) = 1733 (0.17)

Caractérisation de ZnBCP-8

IR (CDCl₃) : ν_{CO} (cm⁻¹)= 1690 (1177) et 1732 (293)

VCD (CDCl₃) : ν_{CO} (cm⁻¹)= 1690 (-0.068) et 1734 (0.021)

IR (CCl₄) : ν_{CO} (cm⁻¹)= 1708 (906) et 1740 (599)

VCD (CCl₄) : ν_{CO} (cm⁻¹)= 1707 (-0.028) et 1742 (0.063)

IR (C₆H₆) : ν_{CO} (cm⁻¹)= 1707 (553) et 1740 (269)

VCD (C₆H₆) : ν_{CO} (cm⁻¹)= 1705 (-0.021) et 1740 (0.026)

Caractérisation de NiBCP-8

IR (CDCl₃) : ν_{CO} (cm⁻¹)= 1734 (1028)

VCD (CDCl₃) : ν_{CO} (cm⁻¹)= 1734 (0.18)

Caractérisation de MnClBCP-8 dans CDCl₃

IR (CDCl₃) : ν_{CO} (cm⁻¹)= 1690 (586) et 1734 (1115)

VCD (CDCl₃) : ν_{CO} (cm⁻¹)= 1687 (0.055) et 1736 (0.07)

RÉFÉRENCES

- ¹ Freedman, T. B. ; Cao, X ; Dukor, R. K. ; Nafie, L. A. *Chirality* **2003**, *15*, 743-758 et références incluses.
- ² Brotin, T. ; Cavagnat, D. ; Dutasta, J.-P. ; Buffeteau, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5533-5540.
- ³ Stephens, P., J. ; Delvin, F. J. *Chirality* **2000**, *12*(4), 172-179.
- ⁴ Cheeseman, J. R. ; Frisch, M. J. ; Devlin, F. J. ; Stephens, P. J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *252*, 211-220.
- ⁵ Bersion, S. ; Buffeteau, T. ; Lespade, L. ; Coupe de K. Martin, M.-A.. *J. Mol. Struct.* **2006**, *791*, 186-192.
- ⁶ Frisch, M. J. ; et al. *GAUSSIAN 03*, revision B.04 ; Gaussian Inc. : Pittsburgh, PA, 2003.
- ⁷ <http://www.ni.com/labview/>
- ⁸ Perdew, J. R. ; Burke, K. ; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865. Erratum : *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- ⁹ Buffeteau, T. ; Lagugné-Labarthe, F. ; Sourisseau, C. *Appl. Spectrosc.* **2005**, *59*, 732-745.
- ¹⁰ Maheut, G. ; Castaings, A. ; Pécaut, J. ; Lawson Daku, L. M. ; Pescitelli, G. ; Di Bari, L. ; Marchon, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6347-6356.

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail nous a permis de préparer et de caractériser des métallochiroporphyrines bridées MBCP-*n* (où *n* est le nombre de chaînons méthylène dans la bride). Ces porphyrines peuvent exister sous la forme de quatre atropoisomères ($\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\alpha\beta$, $\alpha\alpha\beta\beta$ et $\alpha\beta\alpha\beta$) suivant que les substituants *méso* se trouvent au-dessus (α) ou en dessous (β) du plan moyen du macrocycle.

Nous avons montré que la base libre H₂BCP-8 et son complexe de zinc sont soumis à un équilibre atropoisomérique qui dépend du solvant, de la concentration et de la température. Les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ de ces deux porphyrines sont en particulier soumis à un équilibre monomère-dimère. Dans le cas des complexes de zinc, l'addition d'un ligand axial tel que la pipéridine est un facteur supplémentaire qui influence cet équilibre. La présence de ce ligand axial semble favoriser la stabilité de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

Pour les complexes paramagnétiques des chiroporphyrines bridées, la RMN présente des pics larges qui ne permettent pas de retrouver la multiplicité des signaux et donc de distinguer les différents atropoisomères. C'est pourquoi, nous avons caractérisé nos porphyrines chirales par dichroïsme circulaire électronique (ECD). L'analyse a montré une corrélation simple entre le signe de l'effet Cotton observé dans la région de Soret et la conformation des chiroporphyrines. En effet, si l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ donne lieu à un signal ECD négatif, l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$, en revanche, correspond à un effet Cotton positif.

La remarquable flexibilité conformationnelle du ligand BCP-8 nous a encouragé à envisager différentes méthodes pour contrôler la forme moléculaire de ses complexes. Nous avons pu démontrer que l'addition d'un ligand axial comme la pipéridine, faisant passer le complexe NiBCP-8 dans un état à haut spin, provoquait un changement important de la conformation. Par ailleurs, il a également été possible de contrôler la forme des complexes de manganèse BCP-8 en jouant sur le degré d'oxydation du métal central.

Ces deux complexes s'apparentent à des systèmes bistables puisque l'application d'une perturbation (chimique ou électronique) permet de changer la structure moléculaire de ces porphyrines de façon réversible.

Nous avons aussi caractérisé ces porphyrines par dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD). Dans ce cas également, il a été possible d'établir une corrélation simple entre le signe des bandes VCD associées au mode de vibration des fonctions carbonyle et la conformation des chiroporphyrines bridées : positif pour l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ et négatif pour l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$. De plus, il est possible de prédire de façon relativement précise le spectre VCD de chacun des atropoisomères par des calculs de DFT. Les premiers résultats obtenus montrent une bonne adéquation entre les spectres calculés et les spectres expérimentaux. Cela nous permet d'envisager qu'il sera possible de déterminer pour n'importe quelle chiroporphyrine bridée la distribution des atropoisomères présents en solution. Cet outil spectroscopique sera donc essentiel pour caractériser de façon certaine la conformation de nos porphyrines.

Nous pensons que les chiroporphyrines de nickel et de manganèse sont des systèmes bistables potentiellement intéressants pour des applications dans des dispositifs nanoélectroniques de type mémoires moléculaires. Afin de déterminer si ces molécules présentent un intérêt pour le stockage d'information, comme nous le présumons, il est envisagé au laboratoire de les ancrer par un lien covalent sur une surface ou sur un nanofil de silicium.

Annexes

Annexe 1 : Publications

La première publication, dont le titre est « Étude par spectroscopie infrarouge de porphyrines chirales bistables » est parue dans les Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, en février 2006 pour un numéro spécial consacré au Gecom Concoord de juin 2005 qui a eu lieu à Autrans.

La seconde publication intitulée « Chiroptical and computational studies of a bridled chiroporphyrin and of its nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes » est parue en avril 2004 dans « *The Journal of the american Chemical Society* ».

Communication / Preliminary communication

Étude par spectroscopie infrarouge de porphyrines chirales bistables

Anna Castaings^{a,b}, Jacques Pécaut^a, Jean-Claude Marchon^{a,*}^a Laboratoire de chimie inorganique et biologique (UMR E-3 CEA-UJF),

département de recherche fondamentale sur la matière condensée, CEA-Grenoble, 38054 Grenoble, France

^b Laboratoire mémoires nanodispositifs et optique, département intégration hétérogène silicium, Leti, CEA-Grenoble, 38054 Grenoble, France

Reçu le 7 juillet 2005 ; accepté après révision le 9 septembre 2005

Disponible sur internet le 07 février 2006

Résumé

Des porphyrines chirales dont les substituants méso adjacents sont liés par une bride via des fonctions ester et leurs complexes métalliques ont été étudiées par spectroscopie infrarouge. Ces composés peuvent adopter plusieurs conformations, selon la longueur de la bride et la nature du métal complexant. La multiplicité de la vibration d'élongation en infrarouge des carbonyles des groupes esters est corrélée à la symétrie de ces composés, et donne donc une information sur leur conformation. Cette observation semble potentiellement utile dans le cas des complexes paramagnétiques, où la RMN n'apporte pas aisément d'information conformationnelle. **Pour citer cet article :** A. Castaings et al., *C. R. Chimie* 9 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Infrared spectral study of bistable chiral porphyrins. Chiral porphyrins in which adjacent meso substituents are connected by a strap via ester linkages and their metal complexes have been examined by infrared spectroscopy. These compounds can adopt several conformations depending on the length of the strap as well as on the nature of the complexing metal. The multiplicity of the carbonyl stretching vibration is correlated to the symmetry of these complexes, and therefore it provides information on their conformation. This observation is potentially useful in the case of paramagnetic complexes where NMR spectroscopy is uninformative. **To cite this article:** A. Castaings et al., *C. R. Chimie* 9 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : Porphyrine chirale ; Vibration d'élongation des carbonyles ; Symétrie**Keywords:** Chiral porphyrin; Carbonyl stretch; Symmetry

1. Introduction

Un regain d'intérêt se manifeste actuellement pour la bistabilité moléculaire, dans le contexte du développe-

ment des nanosciences. Dans notre laboratoire, nous étudions des porphyrines substituées en position méso par des groupements chiraux dérivés de l'acide (1R)-cis-hémicaronaldéhydrique (biocartol) [1]. Les groupements méso adjacents sont liés par une bride constituée d'une chaîne carbonée de longueur variable (Schéma 1) ; n désigne le nombre de groupes méthylène. Ces

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : j-c-marchon@cea.fr (J.-C. Marchon).

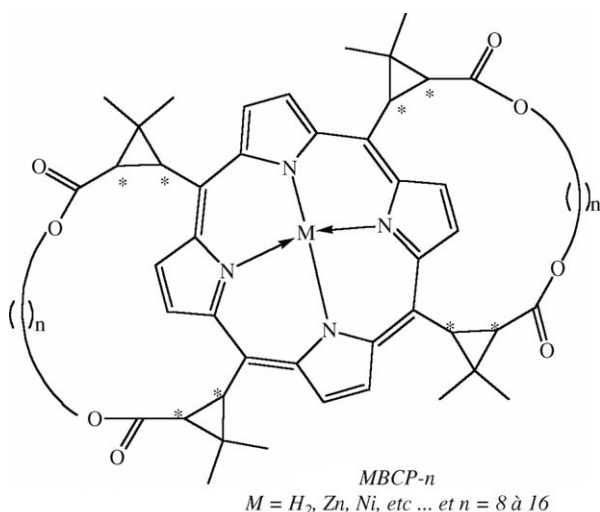


Schéma 1. Structure générale des chiorporphyrines bridées.

MétalloChiorPorphyrines Bridées sont désignées par l'abréviation MBCP-*n*.

La longueur de la bride carbonée détermine la conformation la plus stable de ces porphyrines. Ainsi, pour les brides longues ($n = 9$ à 16), les substituants méso adoptent une conformation $\alpha\beta\alpha\beta$, alors que pour les brides courtes ($n = 8$), ils sont tous orientés du même côté du plan du macrocycle ($\alpha\alpha\alpha\alpha$) [2,3]. Ces deux conformères sont stables et on n'observe pas d'interconversion entre eux à température ambiante ; la spectroscopie de RMN montre des signaux distincts pour les deux conformères (voir ci-après).

Nous avons par ailleurs démontré que la conformation du complexe à $n = 8$ dépend du métal complexant [2]. En effet, après insertion du zinc, la conformation demeure identique à celle de la porphyrine non métallée, c'est-à-dire $\alpha\alpha\alpha\alpha$. En revanche, le complexe de nickel présente une conformation francée de la porphyrine et une disposition $\alpha\beta\alpha\beta$ des substituants méso.

La caractérisation conformationnelle de ces composés a pu être réalisée à l'état solide par diffraction des rayons X [2]. L'un des facteurs déclenchant le changement d'orientation des brides a été identifié comme étant la taille de l'atome métallique central. L'ion Zn(II) présente des liaisons « longues » avec les atomes d'azote de la porphyrine (moyenne pour ZnBCP-8 : Zn–N = 2,036(5) Å), alors que, dans le cas du nickel, les liaisons correspondantes sont plus courtes (moyenne pour NiBCP-8 : Ni–N = 1,916(5) Å). Pour NiBCP-8, le cœur porphyrinique étant contraint à être francé, les brides deviennent trop courtes pour assurer la liaison entre deux substituants orientés du même côté et qui s'éloignent l'un de l'autre ; elles sont alors forcées à

basculer vers l'extérieur du macrocycle par rotation de deux groupements méso.

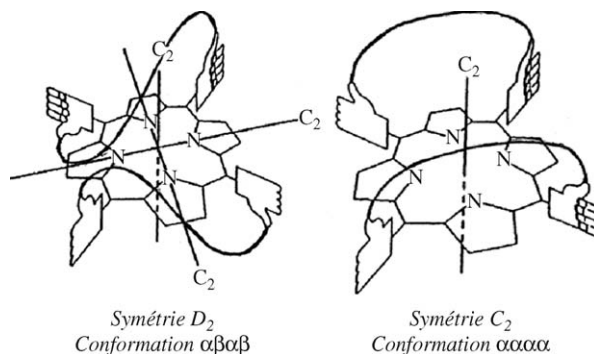
En solution, la RMN du proton révèle que les deux complexes présentent des signatures bien distinctes, et qu'ils ont donc des symétries différentes. En particulier, les signaux observés pour les protons β -pyrroliques sont constitués de deux systèmes AB pour la forme $\alpha\alpha\alpha\alpha$, de symétrie C_2 , et de deux singulets pour le conformère $\alpha\beta\alpha\beta$, de symétrie D_2 (Fig. 1) [2].

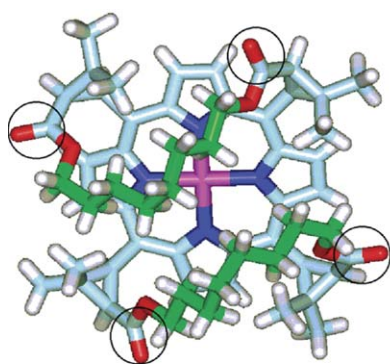
La RMN ^1H est donc un outil de choix pour l'analyse conformationnelle de ces composés. Cependant, pour les complexes paramagnétiques, tels que le complexe de nickel à haut spin Ni(pip)BCP-8 présent en solution dans la pipéridine, les raies observées en RMN sont trop larges pour permettre de déterminer leur multiplicité et d'attribuer de façon certaine la symétrie de la molécule et donc sa conformation [2]. Il s'est donc avéré nécessaire d'explorer de nouvelles méthodes de caractérisation permettant de distinguer les principaux conformères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$.

Les composés MBCP-*n* étant chiraux, nous les avons dans un premier temps examinés à l'aide du dichroïsme circulaire. Les résultats obtenus sont décrits dans une autre publication [4]. En outre, ces composés possèdent des groupes carbonyle actifs en infrarouge et potentiellement sensibles à la symétrie de leur environnement [5]. Nous avons donc choisi d'étudier par spectroscopie infrarouge les porphyrines libres à $n = 8$ et 9 et leurs complexes de zinc, nickel, cuivre, fer et manganèse. Les résultats obtenus sont décrits dans la présente publication.

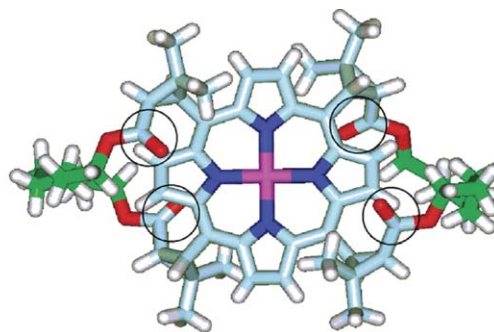
2. Résultats et discussion

Les chiorporphyrines bridées MBCP-*n* ($n = 8, 9$; $M = \text{H}_2, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{FeCl}, \text{MnCl}$) ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge. Nous nous sommes en

Fig. 1. Symétrie des conformères $\alpha\beta\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$ des chiorporphyrines bridées.



"Vue de dessus" de la
structure RX de ZnBCP-8 [1]
Conformation $\alpha\alpha\alpha$.



"Vue de dessus" de la
structure RX de NiBCP-8 [1]
Conformation $\alpha\beta\alpha$.

Schéma 2. Position des groupements carbonyles sur les chiroporphyrines bridées.

particulier attachés à l'étude de la zone autour de 1700 cm^{-1} afin d'observer avec précision la vibration des groupements carbonyles situés sur les brides (Schéma 2).

Les spectres obtenus pour les porphyrines libres et leurs complexes métalliques, en solution dans le dichlorométhane, sont présentés dans la Fig. 2, et les fréquences des bandes d'absorption sont rassemblées dans le Tableau 1. On observe deux bandes de vibration pour $\text{H}_2\text{BCP-8}$ et ZnBCP-8 (Fig. 2a,c), ainsi que pour les complexes de fer FeClBCP-8 et FeClBCP-9 (Fig. 2i et j). En revanche, $\text{H}_2\text{BCP-9}$, ZnBCP-9 et tous les complexes de nickel, de cuivre et de manganèse ne présentent qu'une seule bande de vibration des carbonyles.

Ces résultats peuvent être interprétés en termes de symétrie. En effet, dans les complexes NiBCP-8 , NiBCP-9 , $\text{H}_2\text{BCP-9}$ et ZnBCP-9 , du fait de la symétrie moyenne D_2 en solution (observée par RMN ^1H), les quatre carbonyles sont équivalents et présentent donc la même fréquence de vibration, située à 1730 cm^{-1} . Pour la porphyrine libre $\text{H}_2\text{BCP-8}$ et le complexe ZnBCP-8 qui, selon la RMN ^1H , possèdent une symétrie moyenne de type C_2 , les groupes carbonyles sont équivalents deux à deux ; chaque paire présente donc une fréquence de vibration propre. La déconvolution des deux bandes montre qu'elles n'ont pas la même intégrale, ce qui laisse penser que leurs modes de vibrations ne sont pas strictement identiques.

Ces premiers résultats suggèrent que la vibration d'élongation des groupes carbonyles est corrélée à la symétrie de ces composés. En conséquence, nous avons étendu notre étude à des complexes paramagnétiques dont nous ne pouvions déterminer la conformation par RMN : il s'agit des complexes de cuivre(II), de fer(III) et de manganèse(III). Les résultats obtenus pour les

complexes plans-carrés de cuivre(II) (Fig. 2g et h) nous amènent à penser qu'ils présentent une symétrie moyenne en solution de type D_2 , et donc une conformation francée $\alpha\beta\alpha\beta$. Cette conclusion est corroborée par les résultats de notre étude par dichroïsme circulaire [4].

D'après la double bande observée dans la région $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ pour FeClBCP-8 et FeClBCP-9 (Fig. 2i et j), ces composés présentent une symétrie C_2 . Les porphyrines de fer(III) sont pentacoordonnées et, dans notre cas, présentent un atome de chlore en position axiale. Les données cristallographiques sur la tétraméthylchiroporphyrine de fer(III) indiquent que l'atome central se situe légèrement en dehors ($0,64\text{ Å}$) du plan moyen de la porphyrine et que la distance Fe-Cl est de l'ordre de $2,207(2)\text{ Å}$ [6]. Les complexes $\text{FeClBCP-}n$ ($n = 8, 9$) présentent très probablement une structure analogue. Nous ne pouvons donc pas déduire leur conformation de la symétrie observée en infrarouge. En effet, avec un chlore en position axiale, la symétrie sera toujours réduite à un seul axe C_2 passant par le ligand axial, que le conformère soit $\alpha\alpha\alpha$ ou $\alpha\beta\alpha$.

Les porphyrines de manganèse(III) sont généralement, comme les porphyrines de fer(III), pentacoordonnées avec un ligand axial chlorure. On pourrait donc s'attendre à des analogies spectrales en infrarouge. De façon surprenante, ce n'est pas le cas : pour MnClBCP-8 et MnClBCP-9 , on n'observe qu'une seule bande de vibration C=O , au lieu de deux pour les complexes de fer (Fig. 2k et l). L'interprétation proposée est que la liaison Mn-Cl est probablement moins forte que la liaison Fe-Cl . En effet, la distance Mn-Cl est de $2,365(3)\text{ Å}$ dans le complexe analogue MnClBCP-10 [7], soit environ $0,2\text{ Å}$ de plus que pour le complexe de fer.

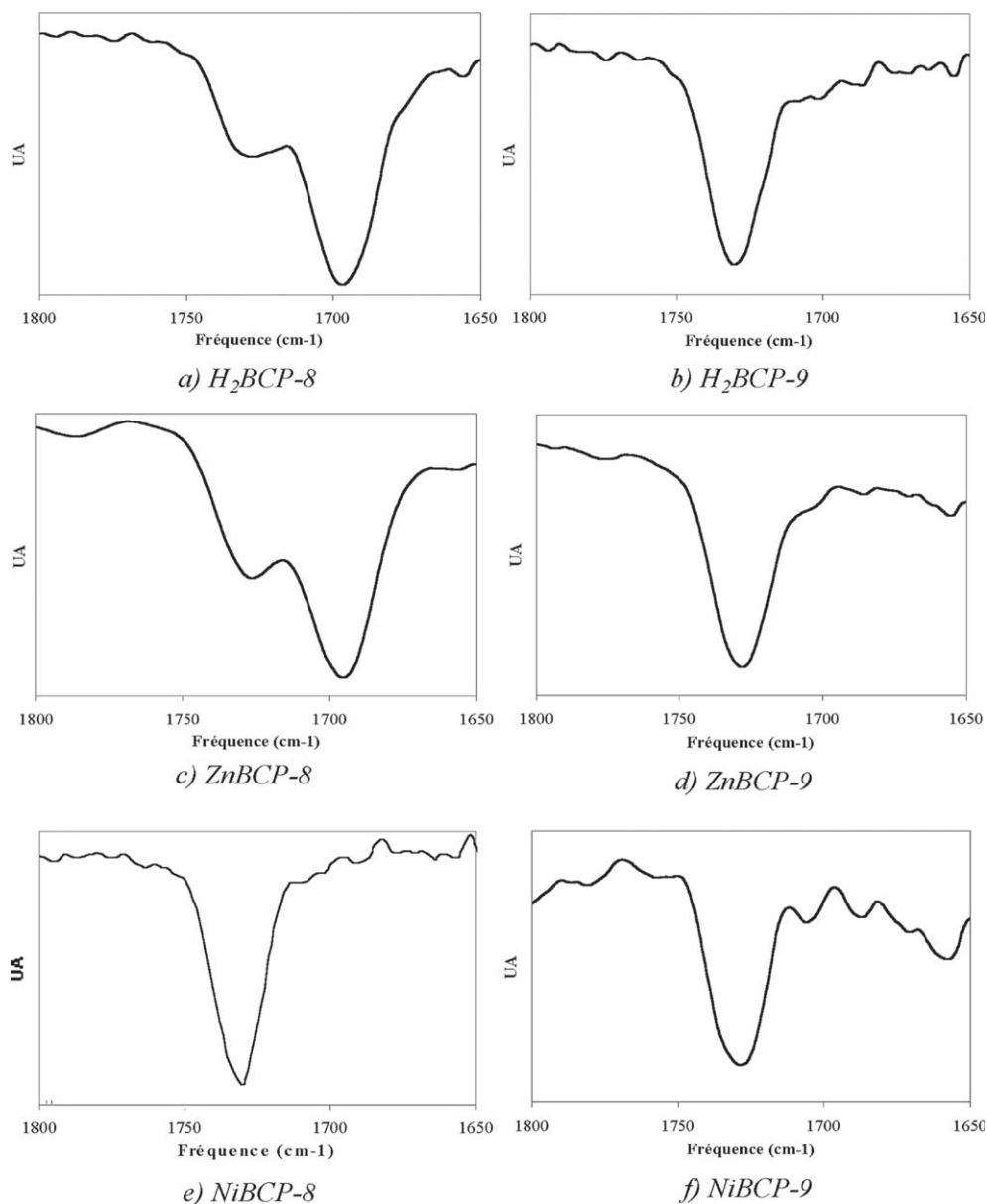


Fig. 2. Spectres infrarouges des complexes de chiroporphyrines bridées.

Ainsi, si l'on suppose que la liaison est de type ionique, on observerait en solution des espèces telles que $[\text{MnBCP-8}]^+$ et $[\text{MnBCP-9}]^+$, comportant peut-être des molécules d'eau en positions axiales, et qui auraient par conséquent une symétrie D_2 . En toute hypothèse, on peut conclure que les complexes de manganèse examinés ne peuvent en aucun cas présenter une conformation moyenne en solution $aaaa$, sauf si les deux fréquences de vibration sont accidentellement dégénérées.

3. Conclusion

La symétrie des complexes de chiroporphyrines bridées peut être déterminée par l'étude de la multiplicité de la bande de vibration des groupes carbonyles en spectroscopie infrarouge. Dans le cas des porphyrines libres ou des complexes tétracoordonnés, cette technique permet de distinguer la forme $aaaa$ (symétrie C_2) de la forme $\alpha\beta\alpha\beta$ (symétrie D_2), et nous avons ainsi directement une information sur la conformation en solution.

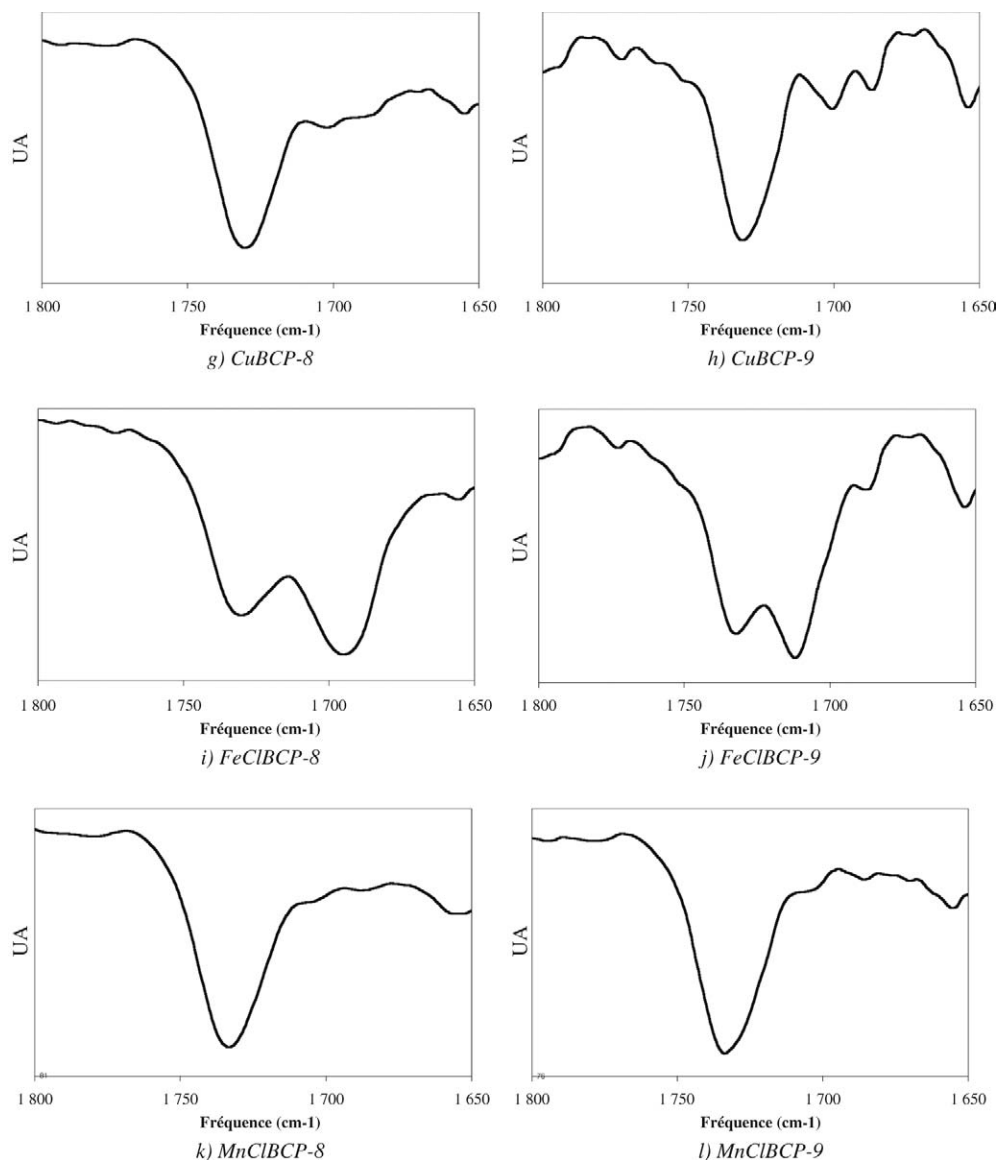


Fig. 2. (suite)

Cette caractérisation, simple à mettre en œuvre, peut donner rapidement une idée de la conformation des complexes de chiroporphyrines bridées, en particuliers ceux pour lesquels on ne dispose pas de données cristallographiques. Elle n'est cependant pas pertinente pour l'étude conformationnelle des complexes pentacoordonnés.

4. Partie expérimentale

Synthèse : les différentes chiroporphyrines ont été synthétisées selon la méthode décrite dans des publications antérieures [2,3,7].

RMN : les composés ont été caractérisés par RMN ¹H sur un appareil Bruker AC200 ou Varian Avance 500 en solution dans CDCl₃.

Masse : les mesures par spectrométrie de masse ont été réalisées en mode électroébulisaison sur un spectromètre Finnigan MAT LCQ.

UV-visible : les analyses par spectroscopie UV-visible ont été effectuées avec un instrument Hewlett-Packard 8453.

IR : les spectres infrarouges ont été enregistrés en solution dans CH₂Cl₂ entre deux fenêtres de NaCl avec un appareil Perkin-Elmer 1600 Series FTIR.

Tableau 1
Fréquence de vibration C=O des différentes chiroporphyrines

Porphyrines	ν_{co} (cm ⁻¹)
H ₂ BCP-8	1727, 1696
H ₂ BCP-9	1730
ZnBCP-8	1727, 17696
ZnBCP-9	1728
NiBCP-8	1730
NiBCP-9	1728
CuBCP-8	1730
CuBCP-9	1732
FeClBCP-8	1728, 1696
FeClBCP-9	1731, 1712
MnClBCP-8	1733
MnClBCP-9	1734

Remerciements

Ces travaux ont été financés en partie par le ministère de la Recherche par le programme « Recherche technologique de base dans le domaine des micro- et

nanotechnologies » (opération « Post-CMOS moléculaire 200 mm »).

Références

- [1] J.-C. Marchon, R. Ramasseul, in: K.M. Kadish, K. Smith, R. Guilard (Eds.), *The Porphyrin Handbook*, Vol. 11, Academic Press, San Diego, CA, et Burlington, MA, USA, 2003, p. 75.
- [2] S. Gazeau, J. Pécaut, J.-C. Marchon, *Chem. Commun.* (2001) 1644.
- [3] R.E. Haddad, S. Gazeau, J. Pécaut, J.-C. Marchon, C.J. Medforth, J.A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1253.
- [4] G. Maheut, A. Castaings, J. Pécaut, L.M. Lawson Daku, G. Pescitelli, L. Di Bari, J.-C. Marchon, *J. Am. Chem. Soc.* (manuscrit soumis pour publication).
- [5] E.L. Eliel, S.H. Wilen, in: *Stereochemistry of organic compounds*, Wiley, New York, 1994, p. 711.
- [6] M. Mazzanti, J.-C. Marchon, J. Wojaczynski, S. Wolowicz, L. Latos-Grazynski, M. Shang, W.R. Scheidt, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2476.
- [7] S. Gazeau, J. Pécaut, R. Haddad, J. Shelnutt, J.-C. Marchon, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 2956.

Chiroptical and Computational Studies of a Bridled Chiroporphyrin and of Its Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II) Complexes

Géraldine Maheut,^{†,‡} Anna Castaings,^{†,‡} Jacques Pécaut,[†]
Latévi Max Lawson Daku,^{*,†,§} Gennaro Pescitelli,[§] Lorenzo Di Bari,^{*,§} and
Jean-Claude Marchon^{*,†}

Contribution from the Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique, Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA-Grenoble, 38054 Grenoble, France, Département Intégration Hétérogène Silicium, Leti, CEA-Grenoble, 38054 Grenoble, France, Département de Chimie Physique, Université de Genève, 30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland, and Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, CNR-ICCOM, Via Risorgimento 35, I-56126 Pisa, Italy

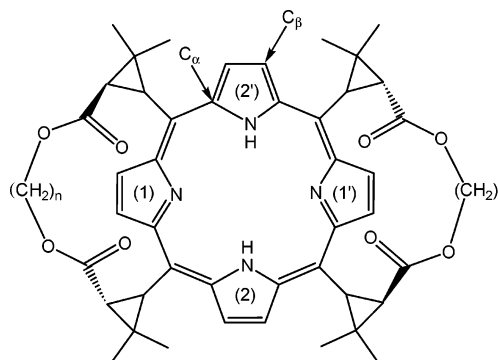
Received August 31, 2005; E-mail: max.lawson@unige.ch; ldb@dccci.unipi.it; jean-claude.marchon@cea.fr

Abstract: Circular dichroism (CD) spectra and density functional theory (DFT) calculations are reported for a series of conformationally bistable chiroporphyrins with 8-methylene bridges MBP-8, which can display either an $\alpha\alpha\alpha\alpha$ or an $\alpha\beta\alpha\beta$ orientation of their meso substituents. From DFT geometry optimizations, the most stable form of ZnBCP-8 is found to be the $\alpha\alpha\alpha\alpha$ conformer. By passing to NiBCP-8, there is a strong stabilization of the $\alpha\beta\alpha\beta$ conformation with respect to the $\alpha\alpha\alpha\alpha$ conformation, consistent with the X-ray structures of $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 and $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8. A correlation between the sign of the CD signal in the Soret region and the conformation of the BCP-8 compounds is reported: the $\alpha\alpha\alpha\alpha$ conformers H₂BCP-8 and ZnBCP-8 show a positive CD signal, whereas the $\alpha\beta\alpha\beta$ conformers NiBCP-8 and CuBCP-8 exhibit a negative signal. The possible contributions to the rotational strengths of $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8 and $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8, calculated on the basis of their crystal structures, have been analyzed. The CD signals are found to result from a combination of both the inherent chirality of the porphyrin and of extrinsic contributions due to the chiral bridles. These results may have a broad significance for understanding the chiroptical properties of chiral porphyrins and hemoproteins and for monitoring stimuli-responsive, conformationally bistable chiroporphyrin compounds.

Introduction

Notable progress has been made recently in the design of molecular machines and of stimuli-responsive molecules,¹ which conceivably might be used as switch junctions in nanoelectronic devices.² Molecular bistability based on an electron- or photon-induced conformation change has attracted considerable interest.³ In a related area, we have described recently a new family of “bridled” chiroporphyrins, H₂BCP-*n*, in which two straps connect adjacent meso substituents by ester linkages, and we

have shown that the length of the strap has a strong influence on the conformation of these molecules.⁴



Although long straps with $n = 9$ –16 methylene groups favor an $\alpha\beta\alpha\beta$ conformation with alternating up, down meso sub-

[†] Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA-Grenoble.

[‡] Département Intégration Hétérogène Silicium, Leti, CEA-Grenoble.

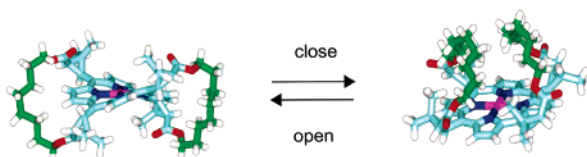
[§] Université de Genève.

^{*} CNR-ICCOM.

- (1) For recent reviews, see: (a) Feringa, B. L. *Acc Chem. Res.* **2001**, *34*, 504–513. (b) Dietrich-Buchecker, C.; Jimenez-Molero, M. C.; Sartor, V.; Sauvage, J.-P. *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1383–1393. (c) Easton, C. J.; Lincoln, S. F.; Barr, L.; Onagi, H. *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 3120–3128. (d) Mandl, C. P.; König, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1622–1624. (e) Kinbara, K.; Aida, T. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1377–1400. (f) Raymo, F. M.; Tomasulo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 327–336. (g) Zhang, J.; Albelda, M. T.; Liu, Y.; Canary, J. W. *Chirality* **2005**, *17*, 404–418.
- (2) For leading references, see: (a) Raymo, F. M. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 401–414. (b) Kuhr, W. G.; Gallo, A. R.; Manning, R. W.; Rhodine, C. W. *MRS Bulletin* **2004**, *29*, 838–842. (c) Wassel, R. A.; Gorman, C. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5120–5123. (d) Mendes, P. M.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2005**, *80*, 1197–1209.

- (3) Recent references: (a) Moresco, F.; Meyer, G.; Rieder, K.-H.; Tang, H.; Gourdon, A.; Joachim, C. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 672–675. (b) Flood, A. H.; Stoddart, J. F.; Steuerman, D. W.; Heath, J. R. *Science* **2004**, *306*, 2055–2056. (c) Qiu, X. H.; Nazin, G. V.; Ho, W. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 196806. (d) Lastapis, M.; Martin, M.; Riedel, D.; Hellner, L.; Comtet, G.; Dujardin, G. *Science* **2005**, *308*, 1000–1003.

Scheme 1. Bridled Chiorporphyrin Complex as Molecular Nanotweezers^a



^a(Left) Open Form (X-ray structure of $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8); (Right) Closed Form (X-ray structure of $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8)

stituents, the chiorporphyrin with two 8-methylene bridges H₂-BCP-8 surprisingly exhibits an $\alpha\alpha\alpha\alpha$ conformation in which these substituents are oriented on the same face. Moreover, complexation studies of H₂BCP-8 led to the unexpected discovery that metal insertion can result in a conformation change. Thus, the complex with the large zinc(II) ion ZnBCP-8, like the free base, has an $\alpha\alpha\alpha\alpha$ orientation of the substituents and a nearly planar macrocycle, and the straps on the same face of the porphyrin are folded together like a pair of tweezers (Scheme 1, right).⁴ In contrast, the low-spin nickel(II) complex NiBCP-8 displays an $\alpha\beta\alpha\beta$ ruffled conformation of the macrocycle, and the straps wrap around the porphyrin and connect cyclopropyl substituents which are oriented on opposite faces (Scheme 1, left).⁵

We are currently examining the possibility that some metal complexes of H₂BCP-8 could be switched between the two conformations and, thus, behave as molecular nanotweezers. For example, because high-spin nickel(II) is a large ion, similar in size to Zn(II), it is reasonable to expect that high-spin NiBCP-8 could have an $\alpha\alpha\alpha\alpha$ conformation similar to that of ZnBCP-8.⁶ In other words, the addition (dissociation) of an axial ligand such as piperidine could close (open) the NiBCP-8 nanotweezers by populating (depopulating) the $d_{x^2-y^2}$ orbital of the Ni center, as shown in Scheme 1. A similar effect might be achieved by photoexcitation (via the Ni (d,d) state) or by one-electron reduction of a suitable metal center (such as Mn(III) in MnCIBCP-8, for example).

Preliminary experiments have been carried out using ¹H NMR spectroscopy to assess the reality of this supposed conformation change of NiBCP-8 in piperidine solution. Partial conversion to a paramagnetic adduct was obtained by dissolution of NiBCP-8 in neat deuterated piperidine, as judged from the UV–visible spectrum. The 500 MHz ¹H NMR of the resulting solution showed a broad peak near 40 ppm at room temperature for the pyrrole protons of the high-spin Ni(II) complex, which is typical of a $d_{z^2} d_{x^2-y^2}$ configuration.⁴ This signal is likely a superposition of several unresolved components that are too broad to be detected as separate peaks, and therefore, it has not been possible to determine the signal multiplicity, which could disclose the symmetry of the complex and, hence, its conformation.

Because NMR had proved of little utility, we have investigated other spectroscopic techniques. Given that the bridled chiorporphyrins have four chiral meso substituents derived from (1*R*)-*cis*-hemicaldehyde, we have explored their chiroptical

properties in the hope that circular dichroism (CD) would be a good reporter of their conformations.^{7,8} We have also performed theoretical calculations to gain a better understanding of the conformations of these switchable complexes. In a first section, density-functional theory (DFT) is used to examine the relative stability of the $\alpha\alpha\alpha\alpha$ and $\alpha\beta\alpha\beta$ conformers for the two ZnBCP-8 and NiBCP-8 complexes, and geometry optimizations are carried out to evaluate the structural and energy differences between the two conformers. In a second section, the CD spectra of the H₂BCP-8 free base and of its nickel(II), copper(II), and zinc(II) complexes are described; those of H₂BCP-9 and of its corresponding complexes are also shown for comparison. We show that there is a simple correlation between the sign of the Cotton effects in the Soret region and the $\alpha\alpha\alpha\alpha$ or $\alpha\beta\alpha\beta$ conformation of these molecules. This correlation allows a facile determination of the solution conformation on the basis of the CD signal. In a third section, we analyze the various possible contributions to the rotational strengths of the nickel and zinc complexes, with a view to understanding the origin of the observed Soret CD. Calculations performed on the basis of the crystal structures indicate that the CD signals result from a combination of both the inherent chirality of the porphyrin and extrinsic contributions due to their chiral environment. These results may have a broad significance toward the understanding of the chiroptical properties of hemoproteins and porphyrin-based compounds, especially in the context of the increasingly popular use of porphyrins as CD reporter groups and structural probes.^{7,8}

Experimental Section

Materials. The synthesis and characterization of the porphyrin free bases H₂BCP-*n* (*n* = 8, 9) have been described in previous papers from our laboratories.^{4,5,9} Metal insertion was performed by standard methods.⁵ The metal complexes MBCP-*n* (*n* = 8, 9; M = Ni, Cu, Zn) were characterized by UV–visible and NMR spectroscopies and by ES mass spectrometry.

Spectroscopic Methods. CD and UV–visible spectra were recorded with an Applied Photophysics Chirascan spectrometer, a Bio-Logic MOS-450, or a Jasco J-600 using standard conditions (Supporting Information). Porphyrin solutions in dichloromethane were placed in 0.1 cm path quartz cells, and their concentrations were adjusted to obtain an absorbance of ca. 0.8–1.2 unit prior to running the CD spectra. Each spectrum was acquired three times, and the data were averaged. Raw data obtained with the Chirascan and the MOS-450 were smoothed after background subtraction using a Savitsky-Golay algorithm; in every case, the residual was randomly distributed around zero.

Computational Methods. Calculations of conformer structures and energetics were carried out with the Amsterdam Density Functional (ADF) program package,^{10,11} using basis sets from the ADF basis set database. ADF uses Slater-type orbital (STO) functions, and to probe the influence of the quality of the basis sets on the results, two sets of STO basis functions *S* and *S'* were used. In the *S* set, a triple- ζ polarized

- (4) Gazeau, S.; Pécaut, J.; Marchon, J. C. *Chem. Commun.* **2001**, 1644–1645.
 (5) Haddad, R. E.; Gazeau, S.; Pécaut, J.; Marchon, J. C.; Medforth, C. J.; Shelnutt, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1253–1268.
 (6) Song, Y.; Haddad, R. E.; Jia, S.-L.; Hok, S.; Olmstead, M. M.; Nurco, D. J.; Shore, N. E.; Zhang, J.; Ma, J.-G.; Smith, K. M.; Gazeau, S.; Pécaut, J.; Marchon, J. C.; Medforth, C. J.; Shelnutt, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1179–1192.

- (7) (a) Ogoshi, H.; Mizutani, T. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 81–89. (b) Ogoshi, H.; Mizutani, T.; Hayashi, T.; Kuroda, Y. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, 2000; Vol. 6, pp 280–340.
 (8) (a) Huang, X.; Nakanishi, K.; Berova, N. *Chirality* **2000**, *12*, 237–255. (b) Weiss, J. J. *Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *40*, 1–22.
 (9) Gazeau, S.; Pécaut, J.; Haddad, R.; Shelnutt, J. A.; Marchon, J. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2956–2960.
 (10) *Amsterdam Density Functional program*, release ADF2004.01; Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
 (11) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.

basis set TZP was used for the Ni and Zn atoms; a double- ζ polarized basis set DZP was employed for the N atoms; and for the O, C, and H atoms, a double- ζ basis set DZ was used. The S' set is similar to the S set except that it includes additional polarization functions for the C and O atoms, which are thus described by DZP basis sets. In the calculations performed with both sets, the core shells were frozen up to the 3p level for Ni and Zn and at the 1s level for C, O, N. The general accuracy parameter "accint" was set to the high value of 4.5, and the other program parameters were kept to their default values. Calculations were run restricted for the zinc(II) and nickel(II) complexes. In all cases, the symmetry of the complexes was constrained to C_2 . Note that the C_2 symmetry operation interchanges opposite pyrrole rings and that one, therefore, verifies for the metal–nitrogen distances: $M-N_i = M-N_j$; with $M = \text{Zn, Ni}$ and $i = 1, 2$.

Semiempirical (ZINDO formulation) and time-dependent DFT (BH&HLYP functional, TZVP basis) calculations were performed on the excited states of porphyrin rings of ZnBCP-8 and NiBCP-8, both of C_1 (solid-state) and axially symmetric (C_2 and D_2 , respectively) structures. ZINDO and TDDFT calculations were run with Gaussian 03 (revision B.05).^{12,13} The two coupling mechanisms for ZnBCP-8 and NiBCP-8 were estimated with eqs 4 and 8, shown below (section III.C–D). Geometrical factors were taken from solid-state structures and spectroscopic factors for the Soret band from experimental absorption spectra. The frequency separation between the two Soret components was put equal to that found by TDDFT calculations on the porphyrin cores. Soret transitions were considered polarized along N–N directions, $n-\pi^*$ along C=O, and $\pi-\pi^*$ along the direction defined by carbonyl O and the middle of C–O single bond, in keeping with ZINDO calculations on methyl acetate.

Results and Discussion

I. Structures and Energetics of ZnBCP-8 and NiBCP-8.

The energy difference ΔE_{cnf} between the two conformers reads

$$\Delta E_{\text{cnf}} = E_{\text{min}}(\alpha\beta\alpha\beta) - E_{\text{min}}(\alpha\alpha\alpha\alpha) \quad (1)$$

where $E_{\text{min}}(\alpha\alpha\alpha\alpha)$ and $E_{\text{min}}(\alpha\beta\alpha\beta)$ represent the minimized energies of the $\alpha\alpha\alpha\alpha$ and $\alpha\beta\alpha\beta$ conformers, respectively. It follows from the convention used for ΔE_{cnf} that the $\alpha\alpha\alpha\alpha$ conformation is the most stable one for $\Delta E_{\text{cnf}} > 0$.

Quantum chemical methods are expected to give a quantitatively accurate description of the geometry and energetics of the BCP-8 complexes, which should help achieve a thorough understanding of their stereochemistry. Although the use of computationally demanding high-level ab initio (i.e., wave function-based) methods is precluded by the large number of atoms (145) present in these systems, DFT methods can efficiently be applied to systems of such size. In particular, the ability of most approximate exchange–correlation density functionals that go beyond the local density approximation (LDA) to accurately describe the geometry and energetics of molecular systems is well established.¹⁴ The LDA tends to overestimate bond energies. The generalized gradient approximation (GGA) remedies this deficiency by adding correction terms that depend on the density gradient and allow a better

description of exchange and correlation. The GGA improves the LDA description of equilibrium geometries and energetics, and most GGA functionals are likely to deliver satisfactory results for the energetics and geometries of the conformers. However, the recent PBE GGA offers the advantage over other GGAs that it has been derived from first-principle arguments and, thus, obeys many physical constraints that are not necessarily obeyed by other functionals.¹⁵ We therefore used the PBE functional for the study of the ZnBCP-8 and NiBCP-8.

The calculations led to the characterization of the closed-shell Zn(II) and low-spin Ni(II) chioroporphyrin complexes in their electronic ground state of 1A symmetry. For both complexes, the optimized structures of their $\alpha\alpha\alpha\alpha$ and $\alpha\beta\alpha\beta$ conformers respectively exhibit a doming and a ruffling of the porphyrin macrocycle, as observed in the X-ray structures of $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 and $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8 shown in Scheme 1. Important structural parameters for characterizing the geometries of the BCP-8 complexes in the $\alpha\alpha\alpha\alpha$ and $\alpha\beta\alpha\beta$ conformations are (i) the average metal–nitrogen bond length, which gives a measure of the contraction of the porphyrinato core;¹⁶ (ii) the displacement of the metal atom out of the mean plane of the 24 atoms of the porphyrin core $M\text{--}C_t$ ($M = \text{Zn, Ni}$; C_t = the projection of the metal atom on the mean plane); (iii) the root-mean-square (RMS) out-of-plane displacement Δ_{RMS} , which provides a measure of the deviation of the porphyrin macrocycle from planarity and which is given by:¹⁷

$$\Delta_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{24} \sum_{k=1}^{24} \delta_k^2} \quad (2)$$

where δ_k is the orthogonal displacement of the k -th atom of the macrocycle from the mean plane; (iv) and the average torsional angle $C_\alpha\text{--}N\text{--}N\text{--}C_\alpha$ between opposite pyrrole rings, which gives a measure of the ruffling of the porphyrin and which is also known as the ruffling angle.^{6,17} The values of these parameters are given in Table 1 for the optimized and available experimental geometries of ZnBCP-8 and NiBCP-8.

Inspection of Table 1 shows that the quality of the basis sets used has a limited influence on the theoretical values found for the key structural parameters. Thus, passing from the S set to the larger S' set essentially translates into a ~ 0.01 Å decrease of the optimized metal–nitrogen distances for the conformers of the two complexes. One also notes that there is a good agreement between the experimental and theoretical parameter values found for the $\alpha\alpha\alpha\alpha$ conformer of ZnBCP-8 and for the $\alpha\beta\alpha\beta$ conformer of NiBCP-8. For instance, the optimized structures of $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 and $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8 exhibit metal–nitrogen distances that are slightly longer than those experimentally observed. In fact, given that our calculations are performed for the two complexes in the gas phase and, thus, do not take into account crystal packing forces, there is no reason to expect that the experimental and optimized geometries should strictly match. Crystal packing forces are indeed known to have considerable influences on the geometries and conformations of porphyrin complexes,¹⁷ and they are responsible for the

(12) Frisch M. J.; et al. *Gaussian 03*, revision B.05; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003. For a description of calculations methods see program documentation at http://www.Gaussian.com/g_ur/g03mantop.htm.

(13) For a few recent examples of semiempirical and TDDFT calculations on distorted porphyrins see ref 5 and: (a) Ryeng, H.; Ghosh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8099–8103. (b) Prabhu, N. V.; Dalosto, S. D.; Sharp, K. A.; Wright, W. W.; Vanderkooi, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5561–5571. (c) Di Magno, S. G.; Wertsching, A. K.; Ross, C. R., II. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8279–80.

(14) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: New York, 2000.

(15) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; Erratum: *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.

(16) Scheidt, W. R.; Reed, C. A. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 543–555.

(17) Jentzen, W.; Turowska-Tyrk, I.; Scheidt, W. R.; Shelnutt, J. A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3559–3567.

Table 1. Selected Structural Parameters in the Optimized Geometries of ZnBCP-8 and NiBCP-8

porphyrin	theoretical level	M–N ₁ (Å)	M–N ₂ (Å)	M–N ^a (Å)	M–Ct (Å)	Δ _{RMS} (Å)	C _α –N–C _α (deg)
αααα-ZnBCP-8	PBE/S	2.091	2.077	2.084	0.246	0.155	3.1
	PBE/S'	2.081	2.067	2.074	0.238	0.153	3.2
αβαβ-ZnBCP-8	PBE/S	2.063	2.073	2.068	0.000	0.179	17.7
	PBE/S'	2.052	2.062	2.057	0.003	0.188	18.7
αααα-ZnBCP-8 ^b	-	2.046, 2.027	2.045, 2.046	2.041	0.147	0.128	3.1
	-	2.034, 2.031	2.029, 2.025	2.030	0.111	0.117	4.3
αααα-NiBCP-8	PBE/S	2.004	1.981	1.993	0.185	0.129	5.4
	PBE/S'	1.994	1.972	1.983	0.175	0.126	5.7
αβαβ-NiBCP-8	PBE/S	1.944	1.953	1.949	0.027	0.351	36.0
	PBE/S'	1.934	1.945	1.940	0.022	0.353	36.3
αβαβ-NiBCP-8 ^b	-	1.921, 1.925	1.901, 1.915	1.916	0.006	0.373	38.1
	-	1.921, 1.921	1.909, 1.917	1.917	0.014	0.386	37.6

^a Average M–N distance. ^b Structural parameter values for the two independent (ZnBCP-8 or NiBCP-8) molecules present in the crystal.⁴ The two values given for M–N_i correspond to the M–N_i and M–N_{i'} distances, (*i* = 1, 2), which are not necessarily equal because of the lack of symmetry of the molecules in the crystal.

coexistence of two distinct, albeit similar, molecular structures in the studied crystals of αααα-ZnBCP-8 and αβαβ-NiBCP-8.^{4,5} Therefore we consider that the agreement between the theoretical and experimental parameter values reported for αααα-ZnBCP-8 and αβαβ-NiBCP-8 is very satisfactory, and that it is indicative of a close similarity between the optimized and the X-ray structures.

Upon the αααα → αβαβ isomerization, the optimized M–N bonds undergo shortenings that average to 0.02 Å for ZnBCP-8 and to 0.04 Å for NiBCP-8. These decreases in the metal–nitrogen distances compare well with the decrease of the M–N bond lengths of 0.02–0.03 Å observed in porphyrin complexes upon ruffling of the porphyrin macrocycle.¹⁶ For the two complexes, the αααα → αβαβ change of conformations and the concomitant ruffling of the macrocycle translate in Table 1 into the reduction of the out-of-plane metal atom displacement, a large increase of the RMS out-of-plane displacement, and an increase of the ruffling angle by a factor of about 6–7. The large ruffling of the porphyrin core actually allows the macrocycle to accommodate the alternating up, down meso substituents; it may also be influenced by the constraints imposed by the short straps that link the adjacent meso substituents that are located on opposite faces of the macrocycle.⁴ Interestingly, our calculations predict for the isolated BCP-8 complexes that the shortening of the M–N distances upon the αααα → αβαβ change of conformations principally affects the M–N₁ distances, that is, the lengths of the bonds linking the metal center to the pyrroles caught in the bridles. This supports the idea that the constraints imposed by the bridles may play a key role in the ruffling of the porphyrin core of bridled chiorporphyrins.^{4,9}

For a given conformation of the bridled chiorporphyrin, one notes in Table 1 that the metal–nitrogen bonds undergo upon the Zn(II) → Ni(II) substitution a shortening of ~0.1 Å, which is due to the fact that the antibonding level of d_{x²–y²} type,¹⁸ which is filled in the d¹⁰ Zn(II) complex, becomes unoccupied in the low-spin d⁸ Ni(II) complex. The noticeable increase of the ruffling angle by ~2 degrees shows that the contraction of the porphyrin core in the αααα conformation upon the Zn(II) → Ni(II) substitution induces or enhances the out-of-plane

Table 2. Calculated Values of the Energy Difference Δ*E*_{cnf} for ZnBCP-8 and NiBCP-8

theoretical level	Δ <i>E</i> _{cnf} (cm ^{–1})	
	ZnBCP-8	NiBCP-8
PBE/S	+2449	+453
PBE/S'	+2769	+843

distortion of the macrocycle along the ruffling distortion mode.⁵ This is more obvious when one considers the results obtained for the complexes in the αβαβ conformation because one observes in this case that the RMS out-of-plane displacement and the ruffling angle drastically increase.

The calculated values of the energy difference Δ*E*_{cnf} between the αααα and αβαβ conformers of the BCP-8 complexes are given in Table 2. These quantities are all positive, and the αααα conformation is therefore predicted to be the most stable conformation for the two complexes.

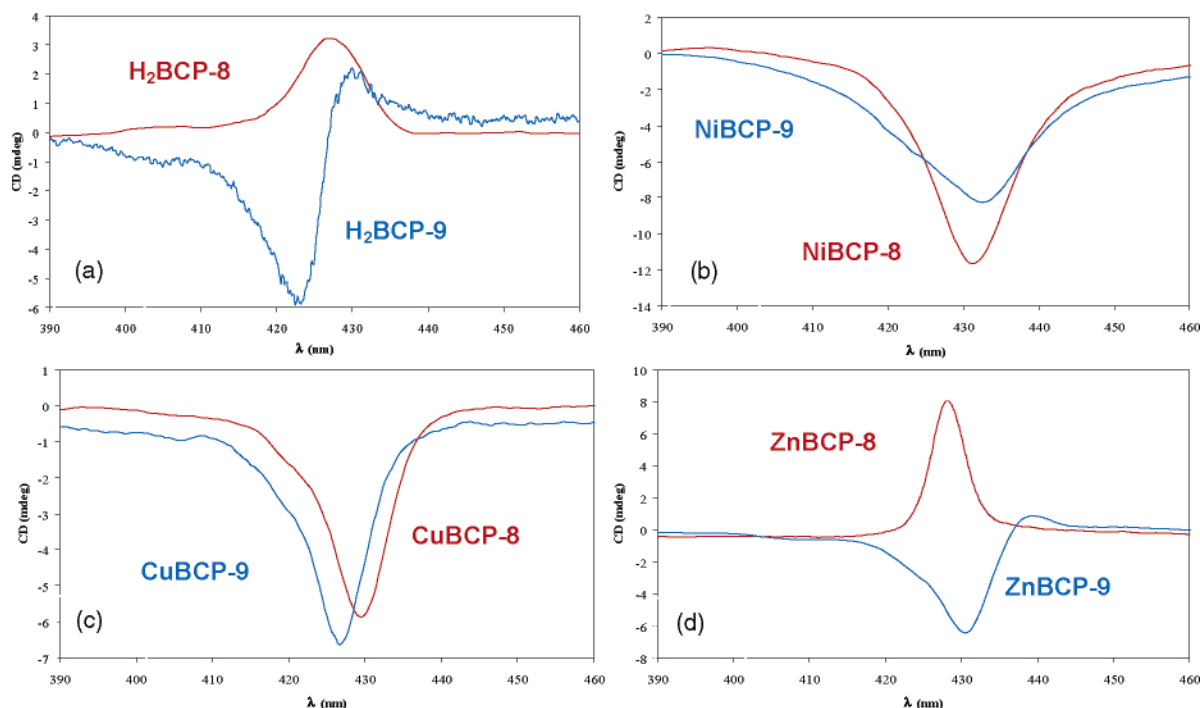
For the Zn(II) complex, which is obtained and isolated in the αααα conformation,⁴ our results are in agreement with experiment. We note, however, that whereas for ZnBCP-8 the energy difference Δ*E*_{cnf} takes a value of 2449 cm^{–1} for the calculations performed at the PBE/S level, it drastically drops on passing to NiBCP-8, taking a value of 453 cm^{–1}. This shows that the αααα conformation is energetically strongly favored by the long metal–nitrogen bonds found in the Zn(II) complex, and that the large shortening undergone by these bonds when passing to the LS Ni(II) complex substantially stabilizes the αβαβ conformation, bringing the two conformations close in energy, consistent with the observed stereochemistry of the two complexes.

Consequently, the discrepancy between the outcome of the conformational analysis and the experiment can tentatively be ascribed to the neglect of the environmental effects as this constitutes the last major approximation in our study performed for the complexes in the gas phase. Noticing that the αααα and αβαβ conformers of ZnBCP-8 and NiBCP-8 have very different dipole moments (the dipole moment of each complex is consistently found to be smaller in the αβαβ conformation than in the αααα conformation, see Table 3), and keeping in mind that the synthesis of the complexes takes place in solution, solvent effects turn out to be the environmental effects that should be considered first. An implicit solvation model such as the conductorlike screening model is well suited for accounting

(18) We refer to the metallic molecular orbitals using denominations such as “antibonding d_{x²–y²}- or d_{z²}-type orbital” for the antibonding σ-type orbitals involving the metallic 3d atomic orbitals of octahedral e_g parentage. The resulting simplified orbital picture provides a convenient, physically meaningful tool for discussing the properties of the porphyrin complexes, in particular, their stereochemistry.¹⁶

Table 3. Dipole Moments (debye) of $\alpha\alpha\alpha$ and $\alpha\beta\alpha\beta$ Conformers of ZnBCP-8 and NiBCP-8

theoretical level	$\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8	$\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-8	$\alpha\alpha\alpha$ -NiBCP-8	$\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8
PBE/S	1.09	0.02	1.48	0.18
PBE/S ^c	1.42	0.00	1.82	0.17

**Figure 1.** CD spectra in CH₂Cl₂ for the Soret transitions of (a) H₂BCP-*n*, (b) NiBCP-*n*, (c) CuBCP-*n*, and (d) ZnBCP-*n*. Red: *n* = 8; blue: *n* = 9.

for the solvent effects in an elaborated manner.¹⁹ This, however, is beyond the scope of the present study.

II. Experimental CD Spectra. The CD spectra obtained in the Soret region are illustrated in Figure 1 for the free-base porphyrins H₂BCP-*n* (*n* = 8–9) and their square-planar nickel(II), copper(II), and zinc(II) complexes MBCP-*n* (M = Ni, Cu, Zn; *n* = 8–9). The CD spectrum of the porphyrin free-base H₂BCP-8, which has an $\alpha\alpha\alpha$ conformation,⁴ displays a positive Cotton effect in the Soret band region. In contrast, the CD spectrum of H₂BCP-9, which has a $\alpha\beta\alpha\beta$ conformation,^{4,5,9} shows a negative Cotton effect in this region (Figure 1a), with a small positive long-wavelength lobe. Similarly for the zinc complexes, a positive Cotton effect is observed for $\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8,⁴ and a negative Cotton effect (unsymmetrical, with a weak long-wavelength positive component) is seen for $\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-9 (Figure 1d).^{4,5,9} The $\alpha\beta\alpha\beta$ nickel complexes NiBCP-8 and NiBCP-9⁵ both display an intense negative Cotton effect in the Soret region (Figure 1b). Thus, the main feature of the CD spectrum seems to be correlated to the molecular conformation in this series: the $\alpha\beta\alpha\beta$ conformation gives rise to a negative Cotton effect, independent of the central metal and of the bridle length, while the $\alpha\alpha\alpha$ conformation gives rise to a positive Cotton effect. This observation also leads to the safe conclusion that the copper(II) complexes CuBCP-*n* (*n* = 8–9), which display an intense negative Cotton effect (Figure 1c), both have an $\alpha\beta\alpha\beta$ conformation.

III. Contributions to the Soret CD of ZnBCP-8 and NiBCP-8. A. Analysis. Electronic CD is observed in cor-

respondence with electronic transitions endowed with nonnegligible rotational strength:²⁰

$$R_i = \text{Im}(\mu_{0i} \cdot \mathbf{m}_{i0}) \quad (3)$$

where μ_{0i} and \mathbf{m}_{i0} (respectively, the electric and magnetic transition dipoles associated to the $0 \rightarrow i$ transition) are measures of the linear and circular displacements of charge upon excitation. In the context of electronic spectroscopies, a common approach consists of identifying chromophoric groups to which observed transitions are mostly confined. If the chromophore is chiral, the combination of μ_{0i} and \mathbf{m}_{i0} results in a helical displacement of charge, which interacts differently with left- and right-circularly polarized light, generating an intrinsic rotational strength. Because most chromophores, like planar porphyrins and carboxyl groups, are inherently achiral, their electronic transitions have pure electric dipole-allowed or magnetic dipole-allowed character, or the μ and \mathbf{m} dipoles are orthogonal. In such cases, optical activity may be thought to arise from various mechanisms allowing for different transitions to mix and gain nonorthogonal and nonvanishing electric and magnetic transition dipoles. The resulting rotational strength can be approximated²¹ as the sum of three contributions:

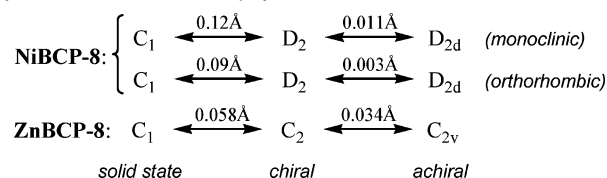
(1) the coupled-dipole, or $\mu \cdot \mu$ coupling, or exciton mechanism: the chromophore undergoes an electric dipole-allowed

(20) (a) Mason, S. F. *Molecular Optical Activity and the Chiral Discrimination*; Cambridge University Press: Cambridge, 1982. (b) Rodger, A.; Nordén, B. *Circular Dichroism & Linear Dichroism*; Oxford University Press: Oxford, 1997. (c) *Circular Dichroism: Principles and Applications*, 2nd ed.; Berova, N., Nakanishi, K., Woody, R. W., Eds.; Wiley-VCH: New York, 2000.

(21) Tinoco, I., Jr. *Adv. Chem. Phys.* **1962**, *4*, 113–160.

(19) Pye, C. C.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *101*, 396–408.

Scheme 2. Calculated Deviations of the Heavy Atoms upon Symmetrization of the Porphyrin Cores



transition that couples with other electric dipole-allowed transitions elsewhere in the molecule, thus generating magnetic dipoles too;

(2) the dynamic or $\mu\cdot m$ coupling mechanism: the chromophore undergoes an electric dipole-allowed transition that couples with a magnetic dipole-allowed transition elsewhere in the molecule (or vice-versa);

(3) the static coupling or one-electron mechanism: different electric and magnetic dipole-allowed transitions on the chromophore are allowed to mix due to perturbation exerted by the chiral environment.

Inspection of the structures of the bridled metalloporphyrins suggests that all four mechanisms (intrinsic chirality plus 1–3) may contribute to the observed chiroptical properties. The first three have been evaluated quantitatively, and in the following, we examine them in detail with reference to the compounds ZnBCP-8 and NiBCP-8, whose solid-state structures are available, taken as paradigms of the two $\alpha\alpha\alpha\alpha$ and $\alpha\beta\alpha\beta$ classes.

B. The Inherent Chirality. The only way of estimating the contribution of inherent chirality lies in quantum mechanical calculations.²² The porphyrin cores in both solid-state structures⁴ are devoid of any symmetry element; they present nonplanar distortions of the ruffling ($\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8) and doming ($\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8) type.^{5,24} In solution, NMR demonstrates that ZnBCP-8 and NiBCP-8 display average C_2 and D_2 symmetry, respectively, suggesting that the porphyrin rings themselves are at least C_2 and D_2 symmetric for spectra averaged over a sufficiently long time. Starting from the published X-ray structures,⁴ symmetric porphyrin cores were generated by removing the bridles, adding meso hydrogens, and optimizing the porphyrin cores with the minimal restraints imposing the desired symmetry. In the case of NiBCP-8, four independent structures are available,⁵ and calculations were run both for the most distorted (monoclinic, molecule A; total nonplanar distortion²⁴ $d_{\text{tot}} = 1.962$ Å, ruffling deformation $d_{\text{ruf}} = 1.893$ Å) and the least distorted structure (orthorhombic, molecule A; $d_{\text{tot}} = 1.827$ Å, $d_{\text{ruf}} = 1.778$ Å). We also noticed that calculated chiral cores are not far from achiral structures such as C_{2v} for ZnBCP-8 and D_{2d} for NiBCP-8, as shown by the calculated RMS deviations for the porphyrin heavy atoms (C, N, metal) shown in Scheme 2.

Semiempirical and time-dependent DFT calculations were thus performed on the excited states of porphyrin rings of ZnBCP-8 and NiBCP-8, both of C_1 (solid-state) and axially symmetric (C_2 and D_2 , respectively) structures.^{22,23}

C. The $\mu\cdot\mu$ Mechanism. Other possible mechanisms of optical activity arising from the coupling of Soret transitions with extrachromophoric groups were also considered. The four ester groups in ZnBCP-8 and NiBCP-8 may provide effective coupling terms of both electric dipole-allowed ($\pi\text{--}\pi^*$ transition, around 170 nm) and magnetic dipole-allowed ($n\text{--}\pi^*$ transition, around 210 nm) types. The coupled dipoles or exciton mechanism of optical activity is the most investigated one.^{20,25} It arises whenever two electric dipole allowed transitions are sufficiently close in energy and their transition dipoles are arranged in a dissymmetric way (not collinear or coplanar or related by roto-reflection elements of symmetry). The rotational strengths allied to such transitions are opposite in sign and of the same intensity (the so-called CD couplet) and may be quantitatively predicted through the equation:^{20a,b,25a}

$$R_{12} = \pm \frac{2\pi\nu_1\nu_2}{\nu_2^2 - \nu_1^2} V_{12} \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_1 \times \boldsymbol{\mu}_2 \quad (4)$$

where ν_1 and ν_2 are the transition frequencies (or wavenumbers), $\boldsymbol{\mu}_1$ and $\boldsymbol{\mu}_2$ are the transition dipole vectors, \mathbf{R}_{12} is their distance vector (with modulus R_{12}), and V_{12} is their coupling potential, which is usually approximated as the dipole–dipole term:

$$V_{12} = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{R_{12}^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{R}_{12})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{R}_{12})}{R_{12}^5} \quad (5)$$

The popularity of the exciton mechanism lies in the fact that eq 4 leads to a simple and immediate correlation between the molecular structure and the sign of the CD spectrum: when the two dipoles define a positive chirality, i.e., the dipole in the front must be rotated clockwise to be superimposed to that in the back, the resulting CD couplet is positive, that is, its long-wavelength component is positive, and vice-versa.²⁵ Because Soret transitions have a strong transition dipole, the exciton method has been extensively applied to porphyrin-containing compounds,²⁶ and especially bis-porphyrins.²⁷ In particular, the coupling with ester $\pi\text{--}\pi^*$ transition has been considered too.²⁸ In this study, the rotational strength arising from the $\mu\cdot\mu$ coupling for ZnBCP-8 and NiBCP-8 was estimated using eq 4 (see Computational Methods above).

D. The $\mu\cdot m$ Mechanism. The electric-magnetic coupling or $\mu\cdot m$ mechanism²⁰ has been treated with special reference to the carbonyl chromophore.²⁹ The rotational strength allied to a magnetic dipole allowed transition (at energy E_m , directed along z axis) coupled to an electric dipole-allowed one (at energy E_μ , with nonnegligible z -component) is:

(22) Cramer, J. C. *Essentials of Computational Chemistry*; Wiley: Chichester, 2002.

(23) In the case of C_2 -symmetric Zn porphyrin, Soret transition dipole directions are not symmetry determined; in fact, ZINDO and TDDFT results predict transition dipoles along the $C_{\text{meso}}\text{--}C_{\text{meso}}$ direction. Calculations in Figure 2d,f, bottom, repeated with such orientation led to equivalent results (same signs and discrepancies in intensity within 10%). See Computational Methods.

(24) Shelnutt, J. A.; Song, X.-Z.; Ma, J.-G.; Jia, S.-L.; Jentzen, W.; Medforth, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 31–41.

(25) (a) Harada, N.; Nakanishi, K. *Circular Dichroic Spectroscopy—Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, 1983. (b) Berova, N.; Nakanishi, K. In *Circular Dichroism: Principles and Applications*, 2nd ed.; Berova, N., Nakanishi, K., Woody, R. W., Eds.; Wiley-VCH: New York, 2000; pp 337–382.

(26) For example: (a) Mizutani, T.; Ema, T.; Yoshida, T.; Kuroda, Y.; Ogoshi, H. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2072–2077. (b) Di Bari, L.; Pescitelli, G.; Reginato, G.; Salvadori, P. *Chirality* **2001**, 13, 548–555.

(27) (a) Matile, S.; Berova, N.; Nakanishi, K.; Fleischhauer, J.; Woody, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5198–5206. (b) Pescitelli, G.; Gabriel, S.; Wang, Y.; Fleischhauer, J.; Woody, R. W.; Berova, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7613–7628.

(28) Mizutani, T.; Ema, T.; Yoshida, T.; Renne, T.; Ogoshi, H. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3558–3566.

$$R_m = i\mu^z m^z \frac{2E_\mu}{E_\mu^2 - E_m^2} V \quad (6)$$

where V , the coupling potential, is approximated by that between the electric dipole and the electric quadrupole associated with the magnetic dipole:

$$V_{\mu Q} = \frac{\mathbf{R}_{12} \cdot \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\mu}}{R_{12}^5} - \frac{5}{2} \frac{(\mathbf{R}_{12} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{12})(\mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu})}{R_{12}^7} \quad (7)$$

The rotational strength allied to the electric dipole-allowed transition is, of course, $R_\mu = -R_m$. For a carbonyl chromophore lying in the yz plane with C=O centered in the origin and directed along z , the quadrupole tensor \mathbf{Q} reduces to its xy off-diagonal terms Q^{xy} , and eq 6 takes the form:²⁹

$$R_m = \frac{6E_\mu}{E_\mu^2 - E_m^2} \frac{im^z Q^{xy}}{R_{12}^7} [(R_{12}^2 - 5X^2)Y\mu^x + (R_{12}^2 - 5Y^2)X\mu^y - 5XYZ\mu^z]\mu^z \quad (8)$$

where (X, Y, Z) is the dipole position in the above framework and μ^x , μ^y , and μ^z are its components. In eq 8, the factor $im^z Q^{xy}$ is not easily accessible, so it is assessed in an empirical way; for carbonyl $n-\pi^*$ transition, it amounts to 1.89×10^{-46} cgs units.^{29a} In this study, we have approximated the ester group by a carbonyl, on the basis of the observation that the $n-\pi^*$ transition is very similar for the two groups (located on and with magnetic dipole directed along C=O, from ZINDO calculations on methyl acetate). Equation 8 was applied to estimate the rotational strength arising from the $\mu \cdot m$ coupling for ZnBCP-8 and NiBCP-8 (see Computational Methods above).

E. Intrinsic Rotational Strength. Inherently chiral porphyrins are of high interest, because many heme-containing proteins present distorted porphyrin rings where the distortion plays a crucial biological role.^{24,30} Recently, the inherent chirality mechanism has been examined in the case of carbonmonoxy myoglobin,³¹ for which deviations from planarity introduce chirality in the heme. It has been demonstrated that the rotational strengths for the two Soret transitions are opposite in sign and their absolute intensities are similar and directly proportional to the degree of ruffling of the heme and may reach very large values (up to 2 DBM, i.e., 2×10^{-38} cgs). However, because the two Soret components are very close in energy, the two CD bands cancel each other to a large extent and moderate net effects result.³¹

In the present case, the axially symmetric distribution of chiral meso substituents in NiBCP-8 and ZnBCP-8 generates nonplanar distortions which make their porphyrin cores inherently chiral. The two Soret or B transitions³² of each porphyrin are usually very close in energy but generally not degenerate, and they may be associated with moderate to strong rotational strengths. The

Table 4. Computed Soret Transition Wavelengths and Rotational Strengths^a of NiBCP-8 and ZnBCP-8 for X-ray Derived and Axially Symmetric DFT-Optimized Structures

	NiBCP-8 ^b							
	ZINDO				TDDFT			
	X-ray		D_2		X-ray		D_2	
	λ (nm)	R	λ (nm)	R	λ (nm)	R	λ (nm)	R
B1	399.5	−125	376.2	−123	337.7	−622	336.0	−571
B2	393.3	+160	375.7	+130	335.6	+615	335.8	+589

	ZnBCP-8							
	ZINDO				TDDFT			
	X-ray		C_2		X-ray		C_2	
	λ (nm)	R	λ (nm)	R	λ (nm)	R	λ (nm)	R
B1	384.5	−22	368.6	+6.7	332.9	+2.4	334.3	+8.4
B2	384.0	+18	368.5	+1.7	332.9	−1.2	334.1	+6.6

^a R in 10^{-40} cgs units. ^b Data shown for NiBCP-8 obtained for the most distorted monoclinic A molecule.⁵ R values obtained for the least distorted orthorhombic A molecule⁵ are slightly smaller: ZINDO: X-ray: −107/+112; D_2 : −118/+120. TDDFT: X-ray: −380/+382; D_2 : −563/+570.

ruffled Ni-porphyrin is expected to exhibit stronger intrinsic effects than the moderately domed Zn-porphyrin.

Results for ZINDO and TDDFT calculations of Soret transitions are shown in Table 4. The ruffled Ni-porphyrin exhibits strong rotational strengths of opposite sign for the two Soret components; absolute ZINDO values are in keeping with those calculated for myoglobin with a similar semiempirical method,³¹ while TDDFT values are about five times larger.

When a bandwidth (Gaussian shape with 750 cm^{-1} half-height width) is assigned to the computed transitions (Figure 2a), it becomes apparent that mutual cancellation between the two opposite CD bands is extensive and the resulting CD is of moderate intensity. Absolute rotational strengths for the two B transitions of the domed Zn-porphyrin are 2 orders of magnitude smaller, but of the same sign for the C_2 -symmetric structure, which gives rise to overall positive CD only two times weaker than for the Ni-porphyrin (Figure 2b). The overestimation of all the computed transition frequencies with respect to experimental spectra (especially evident for TDDFT) is a common fault of electronic excited-state calculations,²² which does not invalidate other computed quantities such as the sign and relative intensity of rotational strengths.

F. Extrinsic Rotational Strength. A case quite similar to the present one has been discussed by Mizutani et al.,²⁸ concerning the coupling between the Soret transitions of a Zn-porphyrin and $\pi-\pi^*$ and $n-\pi^*$ transitions of an amino acid bound to Zn via the amino group; in that case, the carbonyl plane lies above the porphyrin plane and is almost parallel to it. Explicit semiempirical quantum mechanical calculations led to rotational strengths up to 5×10^{-40} cgs for the coupled dipoles Soret/C=O $_{\pi-\pi^*}$ coupling and up to five times weaker for the $\mu \cdot m$ Soret/C=O $_{n-\pi^*}$ coupling.²⁸ The sign and magnitude depended on the relative orientation between the carbonyl and porphyrin, and the contributions for the two nondegenerate Soret components were opposite for many (but not all) of the orientations considered. The results of our calculations for NiBCP-8 and ZnBCP-8 are summarized in Figure 2c–f, which show overall rotational strengths (sum over four carbonyl groups) and CD spectra computed after application of a Gaussian bandwidth. For both compounds, the coupled dipole mechanism

- (29) (a) Höhn, E. G.; Weigang, O. E., Jr. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1127–1137. (b) Schellman, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 144–151. (c) Woody, R. W.; Tinoco, I., Jr. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 4927–4945.
 (30) Ravikanth, M.; Chandrasekhar, T. K. *Struct. Bonding* **1995**, *82*, 105–188.
 (31) Kiefl, C.; Sreerama, N.; Haddad, R.; Sun, L.; Jentzen, W.; Lu, Y.; Qiu, Y.; Shelnutt, J. A.; Woody, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3385–3394.
 (32) (a) Ghosh, A. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, 2000; Vol. 7, pp 1–38. (b) Gouterman, M. In *The Porphyrins*; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1978; Vol. III, pp 1–165.

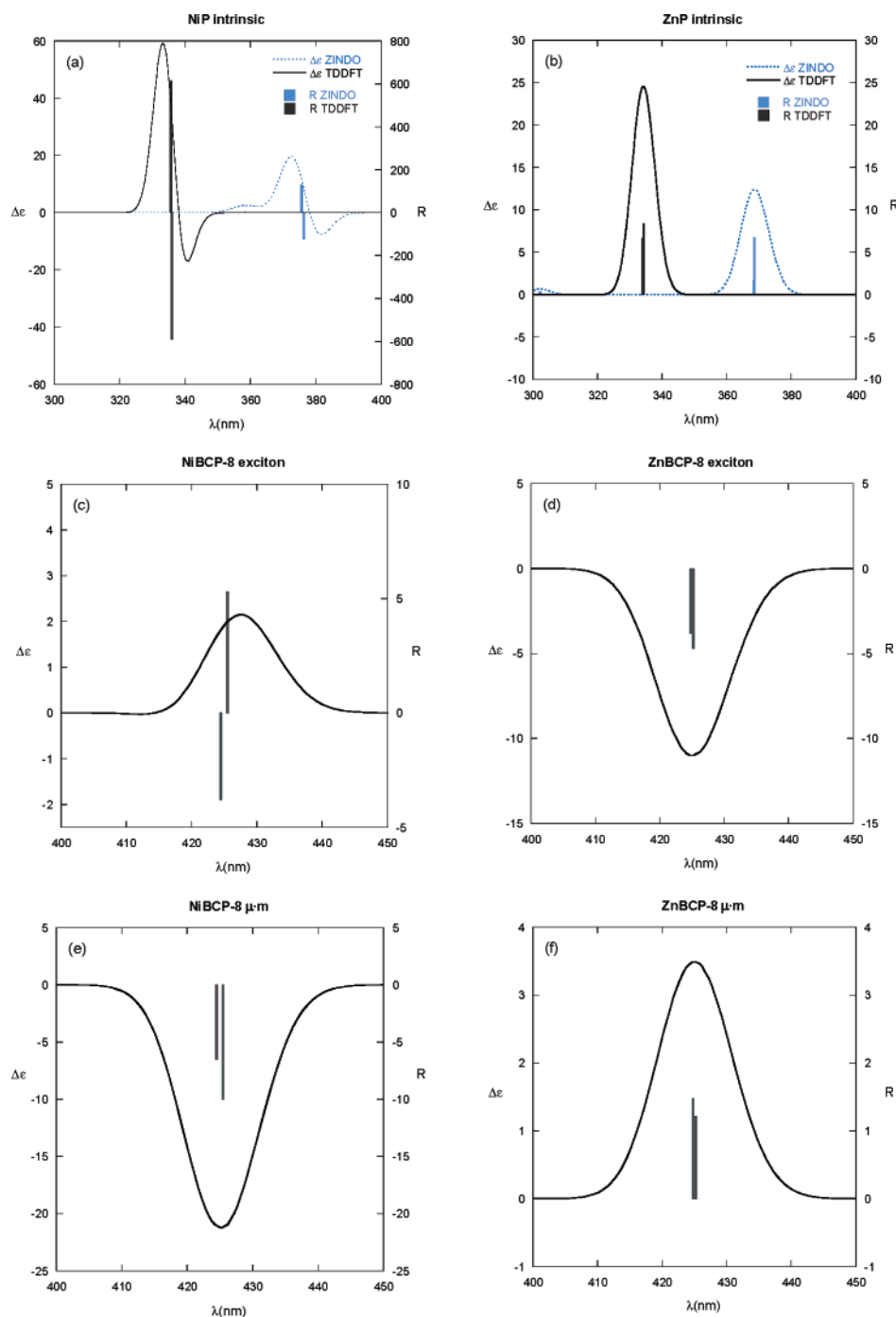


Figure 2. Computed rotational strengths (vertical bars) and CD spectra (as sum of Gaussians) of Soret transitions for NiBCP-8 and ZnBCP-8 for the three mechanisms: (a,b) intrinsic (from TDDFT and ZINDO calculations on axially symmetric DFT-optimized structures); (c,d) exciton coupling with esters (from X-ray structures and eq 4); (e,f) $\mu \cdot m$ coupling with esters (from X-ray structures and eq 8).

generates an overall Soret CD band of opposite sign to the $\mu \cdot m$ one; in the case of NiBCP-8, the magnetic coupling overcomes the electric one, while the opposite is true for ZnBCP-8. Given the roughly symmetric properties of the two complexes, the four carbonyls are related by a quasi- D_2 symmetry in NiBCP-8 and a quasi- C_4 symmetry in ZnBCP-8.

For NiBCP-8, the four couplings between each Soret component (lying along one C_2 axis) and the carbonyls are equivalent. Because the torsion angles between each $\pi-\pi^*$ transition dipole and the two mutually orthogonal Soret components are of opposite sign (Figure 3a), rotational strengths of opposite signs are generated by the exciton mechanism (Figure

2c). By contrast, the $\mu \cdot m$ mechanism is rather dominated by the position of the porphyrin, well confined within the xyz sector, with respect to the carbonyl planes (Figure 3b), whereas the relative orientation between the two μ and m dipoles plays a minor role.

For ZnBCP-8, the four C=O bonds are almost parallel/perpendicular to N–N directions. Thus, for each carbonyl, the couplings with one Soret component will be negligible, and the ones surviving are of the same sign.²⁹

G. Comparison of Calculated and Observed CD. Inspection of the calculated contributions to the rotational strength for NiBCP-8 and ZnBCP-8 (Figure 2) obviously indicates that

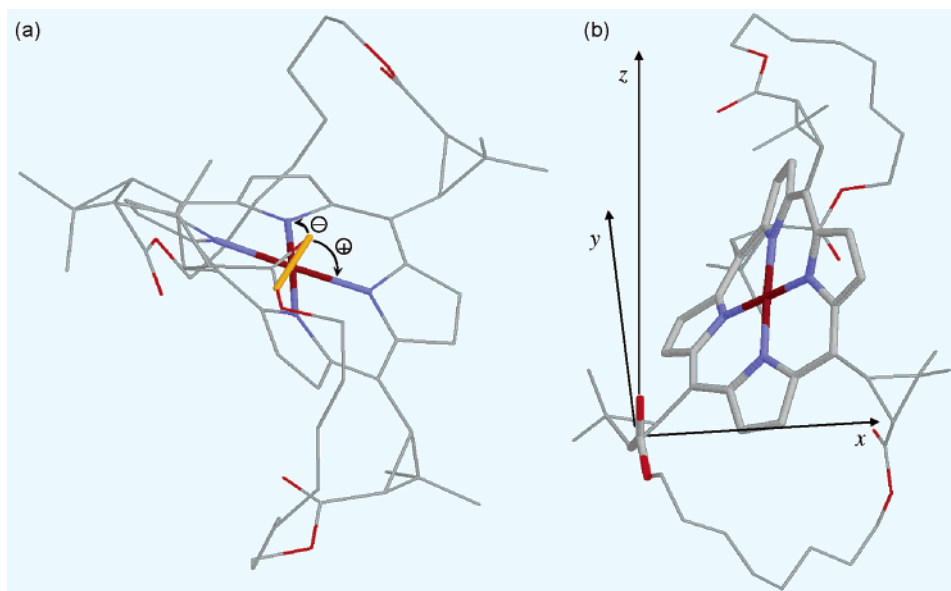


Figure 3. Geometric arrangement between an ester group and the porphyrin ring in the X-ray structure of NiBCP-8. (a) Chiralities defined by the ester $\pi-\pi^*$ transition dipole (orange) and the two Soret transition dipoles. (b) Position of the porphyrin ring in the framework useful for the calculation in eq 8: the $n-\pi^*$ magnetic transition dipole is oriented along z , and the carboxylate lies in the yz plane. The situation for the other ester groups is roughly equivalent.

an interpretation of the observed CD spectra based on a single mechanism would be erroneous. In the following, individual contributions for each compound are examined, and their respective magnitudes, as reflected in the experimental spectra, are discussed.

The situation is rather clear-cut for $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8, for which a positive Cotton effect is observed. Here, the contributions from inherent chirality (Figure 2b) and the $\mu\cdot m$ with carbonyl $n-\pi^*$ (Figure 2f) are of the same positive sign and seem to overcome, by a small amount, the negative signal due to the exciton coupling with the ester $\pi-\pi^*$ (Figure 2d). The one-electron mechanism should be of minor importance, because for the C_2 -symmetric complex, the perturbations of the two straps (or, better, of the two half-moieties of each strap) tend to cancel each other. Therefore, the observed and calculated CD are in good agreement, and we conclude that the positive Cotton effect of $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 is mainly associated with the chiral conformation of the porphyrin chromophore. Similar considerations should hold for the free-base $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -H₂BCP-8.

The situation is more complex for $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8. The magnetic-electric coupling between the Soret bands and the $n-\pi^*$ carbonyl transitions brings about a moderately intense negative CD (Figure 2e) that is similar to the observed signal, suggesting that it is the main contribution to the CD of NiBCP-8. In contrast, the calculated rotational strength due to intrinsic chirality is a strong bisignate contribution with a prevailing positive lobe (Figure 2a), and the weak contribution from the coupled dipoles mechanism is positive (Figure 2c); both are opposite to the observed Cotton effect, which is negative. These observations suggest that possible inaccuracies in the computed intrinsic contribution should be considered. First, given the proximity between the two Soret transitions, and the uncertainty associated with calculated transition frequencies, the computed energy sequence for the two Soret bands may easily be inaccurate. For example, in the case of semiempirical calculations on carbonmonoxy myoglobin, fluctuations in the relative energy of the two B components were observed for the molecular dynamics-generated heme conformations.³¹ Thus, it

is possible that for NiBCP-8, the actual intrinsic CD appears as a positive couplet (i.e., opposite to that shown in Figure 2a). Second, given the close similarity between the chiral D_2 and nonchiral D_{2d} core structures of NiBCP-8 noted above, the calculated intrinsic chirality contributions are probably overestimated. In addition, more or less allowed porphyrin ring fluctuations may further reduce the intrinsic contribution, which practically may be vanishingly small. Thus, we conclude that the negative Cotton effect of $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8 is mainly associated with the magnetic-electric coupling between the Soret bands and the $n-\pi^*$ carbonyl transitions; the small long-wavelength positive component, visible for H₂BCP-9 and ZnBCP-9 (Figure 1), is instead possibly due to an intrinsic chirality contribution.

Finally, it is worth noting that in the current situation where the three discussed mechanisms tend to balance each other, the fourth possible source of optical activity, namely the one-electron, could in principle play a significant role. For the D_2 -symmetric NiBCP-8, the static perturbation exerted by the aliphatic skeleton on the porphyrin transitions is of the same sign for two symmetric half-moieties of each strap, as well as for the two straps themselves. Therefore, the dipole fields exerted by the substituents of the meso groups, in particular the four ester moieties, will provide an overall nonnegligible perturbation potential to one-electron terms²⁹ involving Soret transitions, the most significant of which likely arises from their mixing with magnetic dipole-allowed low-lying d-d transitions of Ni. Evaluation of this term would require, among others, parameters describing transitions between excited states (namely, transition charge monopoles)²⁹ that are not available from the computational package employed and whose accuracy would be hard to check anyway. Moreover, the mixing between porphyrin Soret and Ni d-d transitions is directly allowed in the inherently chiral D_2 group; therefore, it is evaluated de facto in the computation of the intrinsic rotational strength. Among the various configurations contributing to the Soret-type transitions, porphyrin π and π^* Kohn-Sham orbitals (from HOMO-1 to LUMO+1) display apparent contributions from Ni d orbitals, which give rise to Ni-localized magnetic transition

dipoles collinear to the electric transition dipoles localized on the porphyrin. Their combination will therefore generate non-vanishing rotational strengths, which are already included in the values shown in Table 4. It is unlikely that this direct mixing would be significantly altered by the external perturbation due to the substituents.

Conclusion

New insights into the stereochemistry of the BCP-8 complexes have been obtained by DFT calculations. The BCP-8 moiety in the $\alpha\alpha\alpha\alpha$ conformation exhibits a dome-shaped porphyrin that slightly contracts and becomes strongly ruffled upon the $\alpha\alpha\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta\alpha\beta$ isomerization so as to accommodate the alternating up, down meso substituents. The extent to which the porphyrin macrocycle contracts (and stabilizes the $\alpha\beta\alpha\beta$ conformation) or expands (and stabilizes the $\alpha\alpha\alpha\alpha$ conformation) is determined by the occupancy of the stereochemically active $d_{x^2-y^2}$ orbital level, and the constraints imposed by the short bridles play a key role in the accompanying large conformation changes.

Semiempirical and time-dependent DFT calculations disclose a complex origin for the chiroptical properties of NiBCP-8 and ZnBCP-8, in which an intrinsically chiral porphyrin is embedded in a chiral, multichromophoric environment, similar to the situation found in hemoproteins. The CD spectra seem to arise from several competitive mechanisms of optical activity, with no one starkly prevailing, and any simple analysis in terms of only one mechanism would not be justified. Although complete explicit CD calculations on the bridled chiroporphyrins would be possible, at least with semiempirical methods, because suitable geometries are available, it appears that analytical evaluations such as those presented in the present investigation, although approximate, bring deeper insights into the chiroptical properties of these complex and intriguing molecules.

CD spectroscopy is a good reporter of conformation for the bridled chiroporphyrins and their metal complexes. The correlation found between the sign of the CD signal in the Soret region and the conformation of the BCP-8 compounds is a significant result that may have important operational value: simple inspection of CD spectra might allow a facile determination of the solution conformation of a paramagnetic MBCP-8 compound, for which NMR spectroscopy is uninformative. The conformations of a wide range of MBCP-8 complexes have been examined recently by CD spectroscopy in our laboratories, and the redox-dependent switching of MnClBCP-8 has been observed. Detailed results will be reported in a forthcoming manuscript.

Acknowledgment. This work was supported by the Ministère de la Recherche of France under the program "Recherche Technologique de Base dans le Domaine des Micro et Nanotechnologies" (Grant "Post-CMOS Moléculaire 200 mm"). We thank Yves Dupont and Cédric Georges for providing access to Jasco-600 and Bio-Logic MOS-450 CD spectrometers, respectively, David Gregson (Applied Photophysics) for running several samples on a Chirascan, and Ettore Castiglioni (Jasco Europe) for advice. L.M.L.D. acknowledges supercomputer time at the "Centro Svizzero di Calcolo Scientifico" (CSCS project "Photophysics and Photochemistry of Transition Metal Compounds: Theoretical Approaches").

Supporting Information Available: Experimental conditions for acquisition of spectral data. Detailed CD and UV-visible spectra of MBCP-*n* (*M* = H₂, Ni, Cu, Zn; *n* = 8, 9). Complete ref 12. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

JA054926O

Annexe 2 : Calcul des contributions au dichroïsme circulaire électronique de NiBCP-8 et ZnBCP-8

Comme il est mentionné dans le chapitre IV, il a paru utile de calculer les différentes contributions au dichroïsme circulaire pour ZnBCP-8 et NiBCP-8. Ce travail a été effectué par Lorenzo Di Bari et Gennaro Pescitelli de l'université de Pise (Italie). L'essentiel des résultats obtenus est présenté ci-après. L'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques est présenté en détails dans un article paru en 2006 dans le *Journal of the American Chemical Society*¹ qui est joint dans l'annexe 1. Dans les paragraphes qui vont suivre, les vecteurs sont indiqués en caractère gras, par exemple μ est le « vecteur » moment dipolaire de transition électrique habituellement noté $\vec{\mu}$.

1. Origine des différentes contributions du ECD

On observe un signal de dichroïsme circulaire électronique lorsqu'il existe des transitions électroniques dotées d'un pouvoir rotationnel non négligeable² :

$$R_i = \text{Im}(\mu_{0i} \cdot \mathbf{m}_{i0}) \quad [1]$$

où μ_{0i} et \mathbf{m}_{i0} (qui désignent respectivement les moments dipolaires de transitions électrique et magnétique associés à la transition $0 \rightarrow i$) sont des mesures des déplacements linéaires et circulaires des charges dus à l'excitation.

Une approche courante consiste à identifier les chromophores auxquels se rapportent les transitions. Si le chromophore est chiral, la combinaison de μ_{0i} et \mathbf{m}_{i0} génère un déplacement hélicoïdal de la charge, qui interagit différemment avec la lumière polarisée circulairement gauche et droite, produisant ainsi un pouvoir rotationnel intrinsèque. Puisque la plupart des chromophores, comme les porphyrines et les groupes carboxyliques, sont intrinsèquement achiraux, nous pouvons déduire que :

- soit leurs transitions électroniques sont uniquement des transitions dipolaires électriques ou magnétiques permises
- soit les dipôles μ et \mathbf{m} sont orthogonaux.

Dans le cas de chiroporphyrines, on peut penser que l'activité optique pourrait résulter de divers mécanismes qui permettent à différentes transitions d'interagir et de donner naissance à

des moments de transitions dipolaires magnétiques et électriques non orthogonaux et qui ne s'annulent pas. Le pouvoir rotationnel résultant peut alors être considéré approximativement³ comme la somme de trois composantes :

1) le **couplage $\mu\cdot\mu$** , également appelé **couplage excitonique** : le chromophore subit une transition dipolaire électrique permise qui est couplée avec d'autres transitions dipolaires électriques permises ailleurs dans la molécule, générant ainsi également des dipôles magnétiques.

2) le **mécanisme de couplage dynamique ou couplage $\mu\cdot m$** : le chromophore subit une transition dipolaire électrique permise qui est couplée avec une transition dipolaire magnétique permise ailleurs dans la molécule (ou vice-versa) ;

3) le **mécanisme de couplage statique ou mécanisme à un électron** : différents moments de transition dipolaires électriques et magnétiques du chromophore peuvent interagir en raison de la perturbation exercée par l'environnement chiral.

L'analyse des structures des porphyrines NiBCP-8 (structure $\alpha\beta\alpha\beta$) et ZnBCP-8 (structure $\alpha\alpha\alpha\alpha$) suggère que les quatre mécanismes (chiralité intrinsèque + les trois mécanismes explicités ci-dessus) pourraient contribuer aux propriétés chiro-optiques observées. Les trois premières contributions ont pu être évaluées quantitativement et elles sont examinées en détail dans la suite.

La chiralité intrinsèque

La seule façon d'estimer la contribution de la chiralité intrinsèque est d'effectuer des calculs de mécanique quantique⁴. Les cœurs porphyriniques dans les deux structures RX⁵ sont dépourvus d'éléments de symétrie. Ils présentent des déformations non planes de type froncé ($\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8) ou dôme ($\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8)^{6,7}. En solution pourtant, on observe des spectres de RMN respectivement de symétrie moyenne D_2 pour $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8 et C_2 pour $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 ce qui signifie que les cœurs porphyriniques eux-mêmes sont au moins de symétrie D_2 et C_2 pour des spectres moyennés sur un temps suffisamment long.

À partir des structures RX, des cœurs porphyriniques symétriques sont générés en enlevant les brides et en ajoutant des hydrogènes en position *méso*. Les structures obtenues sont ensuite

optimisées en appliquant la contrainte minimale pour que l'on ait la symétrie souhaitée. Pour NiBCP-8 deux structures sont disponibles et les calculs ont été effectués tant pour la structure la plus déformée (réseau monoclinique, déformation non planaire totale $d_{\text{tot}} = 1,962 \text{ \AA}$, déformation froncée $d_{\text{ruf}} = 1,893 \text{ \AA}$) que pour la moins déformée (réseau orthorhombique, $d_{\text{tot}} = 1,827 \text{ \AA}$ et $d_{\text{ruf}} = 1,778 \text{ \AA}$). On peut aussi remarquer que les cœurs porphyriniques chiraux calculés sont peu différents des structures achirales C_{2v} pour ZnBCP-8 et D_{2d} pour NiBCP-8, tel que le prouve le calcul de la déviation hors du plan (RMS) des atomes lourds de la porphyrine (C, N, Métal) présenté sur le schéma 1.

Remarque :

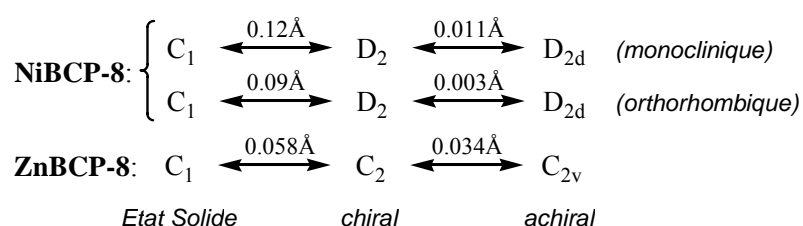


Schéma 1. Déviation hors du plan (RMS) des atomes lourds de la porphyrine (C, N, Métal) dus à la symétrisations des cœurs porphyriniques

Les calculs semi-empiriques et de type TD-DFT ont été effectués sur les états excités des macrocycles porphyriniques de ZnBCP-8 et NiBCP-8, à la fois sur les structures à l'état solide (de symétrie C_1) et sur les structures présentant un axe de symétrie (de symétrie C_2 et D_2 respectivement)^{2,3}.

Le couplage excitonique (couplage $\mu \cdot \mu$)

D'autres mécanismes d'activité optique provenant du couplage des transitions de Soret avec des groupes extrachromophoriques ont également été considérés. Pour ZnBCP-8 et NiBCP-8, les quatre groupements ester peuvent générer des termes de couplage à la fois de moments de transition dipolaire électrique permise (transition $\pi-\pi^*$ vers 170 nm) et de moments de transition dipolaire magnétique permise (transition $n-\pi^*$ vers 210 nm). Ce mécanisme de type excitonique est le plus étudié^{2,8}. Il intervient dès que deux moments de transitions dipolaires électriques permises sont suffisamment proches en énergie et que les dipôles sont positionnés de façon dissymétrique (non colinéaires ou coplanaires, non liés par un élément de symétrie de rotation ou de réflexion). Les pouvoirs rotationnels reliés à de telles transitions sont de signe opposé et de même intensité et peuvent être évalués quantitativement grâce à l'équation^{2,8} :

$$R_{1,2} = \pm \frac{2\pi\nu_1\nu_2}{\nu_2^2 - \nu_1^2} V_{12} \mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_1 \times \boldsymbol{\mu}_2 \quad [2]$$

où ν_1 et ν_2 sont les fréquences de transition, $\boldsymbol{\mu}_1$ et $\boldsymbol{\mu}_2$ les vecteurs de transition dipolaires, \mathbf{R}_{12} leur vecteur de distance (de module $R_{1,2}$), et V_{12} leur potentiel de couplage qui est habituellement approximé comme étant le terme dipôle-dipôle :

$$V_{12} = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - 3\mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_1 \boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{R}_{12}}{R_{12}^3} \quad [3]$$

Les transitions de Soret ayant des moments de transition dipolaire intenses, la méthode excitonique a été très appliquée aux composés comportant des macrocycles porphyriniques⁹. En particulier, les couplages avec les transitions π - π^* des esters ont été considérées.

Le couplage dynamique ou couplage μ - m

Le couplage électromagnétique ou μ - m a été examiné en référence aux groupements carbonyle. Le pouvoir rotationnel associé à un moment de transition dipolaire magnétique permise (d'énergie E_m , dirigée suivant l'axe z) couplé à un moment de transition dipolaire électrique permise (d'énergie E_μ , avec une composante non négligeable suivant l'axe z) peut être évalué par l'équation suivante :

$$R_m = i\mu^z m^z \frac{2E_\mu}{E_\mu^2 - E_m^2} V \quad [4]$$

où V , le potentiel de couplage, est approximé par l'équation [5] entre le dipôle électrique et le quadripôle électrique associé au dipôle magnétique.

$$V_{\mu Q} = \frac{\mathbf{R}_{12} \cdot \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\mu}}{R_{12}^5} - \frac{5}{2} \frac{(\mathbf{R}_{12} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{12})(\mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu})}{R_{12}^7} \quad [5]$$

Le pouvoir rotationnel associé au moment de transition dipolaire électrique est $R_\mu = -R_m$. Pour un chromophore de type carbonyle situé dans le plan yz , avec la liaison C-O centrée à l'origine et dirigée suivant l'axe z , le tenseur quadripolaire \mathbf{Q} est réduit à sa composante en xy (Q^{xy}), et l'équation [4] prend la forme¹⁰ :

$$R_m = \frac{6E_\mu}{E_\mu^2 - E_m^2} \frac{im^z Q^{xy}}{R_{12}^7} \left[(R_{12}^2 - 5X^2)Y\mu^x + (R_{12}^2 - 5Y^2)X\mu^y - 5XYZ\mu^z \right] \mu^z \quad [6]$$

où (X, Y, Z) est la position du dipôle électrique dans le repère ci-dessus et μ^x, μ^y, μ^z sont ses composantes. Dans l'équation [6], le facteur $im^z Q^{xy}$ n'étant pas facilement accessible, il est évalué de façon empirique : pour la transition $n-\pi^*$ du carbonyle, il vaut $1.89 \cdot 10^{-46}$ unités cgs. Dans l'étude des chiroporphyrines bridées, le groupe ester a été approximé à un carbonyle, en se basant sur l'observation que les transitions des deux groupes sont très similaires (localisées sur la liaison CO et avec le dipôle magnétique dirigé le long de la C-O, selon les calculs ZINDO sur l'acétate de méthyle).

2. Calcul des différentes contribution du CD : Résultats et discussions

Le pouvoir rotationnel intrinsèque

La distribution symétrique des groupements *méso* chiraux dans NiBCP-8 et ZnBCP-8 génère des déformations non planes qui rendent le cœur porphyrinique intrinsèquement chiral. Les deux transitions de Soret ou transitions B^{11} de chaque porphyrine sont en général très proches mais pas nécessairement dégénérées et peuvent être associées à un pouvoir rotationnel modéré à fort.

On s'attend à ce que la porphyrine de nickel fortement froncée présente des effets de chiralité intrinsèque plus intense que la porphyrine de zinc qui est modérément dômée. Les résultats des calculs ZINDO et TDDFT des transitions de Soret sont présentés dans le tableau 2.

NiBCP-8 ^(b)								
	ZINDO				TDDFT			
	RX		D_2		RX		D_2	
	λ (nm)	R	λ (nm)	R	λ (nm)	R	λ (nm)	R
B1	399.5	-125	376.2	-123	337.7	-622	336.0	-571
B2	393.3	+160	375.7	+130	335.6	+615	335.8	+589

ZnBCP-8								
	ZINDO				TDDFT			
	RX		C_2		RX		C_2	
	λ (nm)	R	λ (nm)	R	λ (nm)	R	λ (nm)	R
B1	384.5	-22	368.6	+6.7	332.9	+2.4	334.3	+8.4
B2	384.0	+18	368.5	+1.7	332.9	-1.2	334.1	+6.6

Tableau 2. Longueur d'onde et pouvoir rotationnel^(a) des transitions de Soret calculées pour NiBCP-8 et ZnBCP-8 (pour les structures RX et les structures présentant des axes de symétrie optimisées par DFT).

^(a) R en 10^{-40} unités cgs .

^(b) Données pour NiBCP-8 obtenues pour la structure la plus déformée (réseau monoclinique). Les valeurs de R obtenues pour la structure la moins déformée (réseau orthorhombique) sont légèrement inférieures : ZINDO: Structure RX: -107/+112; D_2 : -118/+120. TDDFT: Structure RX: -380/+382 ; D_2 : -563/+570.

La porphyrine de nickel présente des pouvoirs rotationnels opposés pour les deux transitions de Soret. On applique ensuite à chaque transition une gaussienne de largeur à mi-hauteur 750 cm^{-1} (voir figure 1). Les deux transitions étant très proches et de signes opposés, elles s'annulent mutuellement et il en résulte un CD d'intensité modérée.

Pour la porphyrine de zinc, ces pouvoirs rotationnels sont de même signe pour les deux transitions de Soret et environ 5 fois moins importantes que dans le cas du nickel. Le CD résultant est cependant seulement deux fois inférieur à celui de la porphyrine de nickel.

La surestimation des fréquences de transition calculées par rapport aux fréquences expérimentales est un défaut connu des calculs d'états excités qui n'invalidé pas pour autant le calcul du signe et de l'intensité des pouvoirs rotationnels.

Le pouvoir rotationnel extrinsèque (couplages $\mu \cdot m$ et $\mu \cdot m$)

On calcule les pouvoirs rotationnels résultants des couplages excitoniques et dynamiques à partir des équations [2] et [6] (on fait la somme sur les quatre carbonyles). Comme pour le pouvoir rotationnel intrinsèque, on applique une gaussienne. Les résultats sont présentés sur la figure 3.

Pour les deux composés, le couplage excitonique donne lieu à un CD opposé à celui provenant du couplage dynamique. Pour NiBCP-8, le couplage dynamique prédomine par rapport au couplage excitonique alors que c'est l'inverse pour ZnBCP-8.

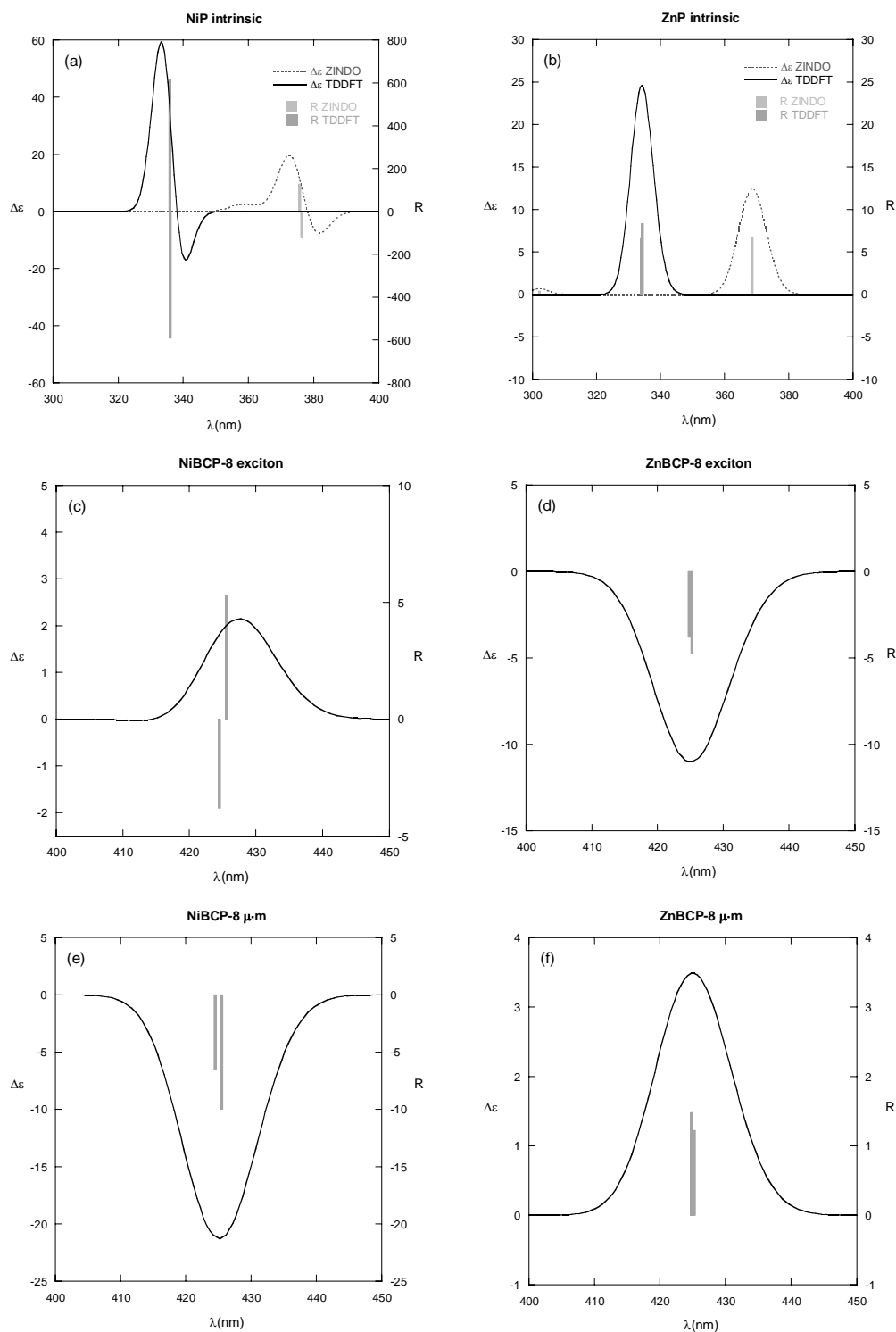


Figure 3. Pouvoirs rotationnels calculés (barres verticales) et spectres CD (somme de gaussiennes) des transitions de Soret pour NiBCP-8 et ZnBCP-8 pour les trois mécanismes: (a,b) intrinsèque (à partir de calculs TDDFT et ZINDO sur les structures optimisées par DFT présentant des éléments de symétrie); (c,d) Couplage excitonique avec les esters (à partir des structures RX et de l'équation [2]); (e,f) Couplage dynamique avec les esters (à partir des structures RX et de l'équation [6])

Comparaison du CD calculé et des résultats expérimentaux

En comparant les contributions calculées aux données expérimentales, il apparaît évident qu'il ne serait pas judicieux d'interpréter le CD observé en terme d'un seul mécanisme.

Pour $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8, pour lequel on observe un effet Cotton positif, la situation est relativement simple. Les contributions de la chiralité intrinsèque et du couplage dynamique, toutes deux positives prédominent par rapport au signal négatif dû au couplage excitonique. Dans ce cas, le mécanisme à un électron devrait être relativement peu important compte tenu de la symétrie de ZnBCP-8. En effet les perturbations électroniques de chaque bride tendent à s'annuler mutuellement. On peut donc conclure pour le complexe de zinc que le CD observé et calculé présentent un bon accord et que l'effet Cotton positif observé provient essentiellement de la conformation chirale du macrocycle porphyrinique.

Pour $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8, la situation est plus complexe. Le couplage dynamique entre les transitions de Soret et les transitions $n-\pi^*$ des carbonyles donne naissance à un CD négatif d'intensité modérée qui est similaire au CD observé, ce qui suggère que c'est la contribution qui prédomine pour NiBCP-8. Toutefois on note que le pouvoir rotationnel calculé pour la chiralité intrinsèque est un signal composite avec un lobe positif intense et que la faible contribution du couplage excitonique est positive. Ces deux contributions sont opposées au signe de l'effet Cotton observé qui est négatif. Ces observations suggèrent que le calcul de la contribution intrinsèque pourrait être inexact. En effet, compte tenu de la proximité des deux transitions de Soret et du fait qu'elles sont de signe opposé, une faible différence au niveau des fréquences de vibration donnerait lieu à un signal nul ou opposé. De plus, les structures chirales D_2 et achirales D_{2d} des cœurs porphyriniques de NiBCP-8 sont très proches et la chiralité intrinsèque calculée est probablement surestimée. Par ailleurs, en solution, des fluctuations plus ou moins importantes du cœur porphyrinique pourraient encore réduire la contribution de la chiralité intrinsèque qui deviendrait alors quasi nulle. On peut donc conclure que l'effet Cotton observé est majoritairement associé au mécanisme de couplage dynamique. Il est important de noter que le mécanisme statique ou mécanisme à un électron (que l'on ne peut pas malheureusement pas facilement quantifier) pourrait éventuellement jouer un rôle important. Néanmoins, les interactions entre les transitions impliquées dans ce mécanisme sont partiellement prises en compte dans le calcul du pouvoir rotationnel intrinsèque.

Les calculs ZINDO et TDDFT ont été réalisés par nos collaborateurs italiens en utilisant Gaussian 03 (révision B.05). Pour plus de détails sur les méthodes de calculs, il faut se référer à l'article que nous avons publié dans le *JACS*.

RÉFÉRENCES

- ¹ Maheut, G. ; Castaings, A. ; Pécaut, J. ; Lawson Daku, L. M. ; Pescitelli, G. ; Di Bari, L. ; Marchon, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6347-6356.
- ² (a) Mason, S. F. *Molecular Optical Activity and the Chiral Discrimination*; Cambridge University Press: Cambridge, **1982**. (b) Rodger, A.; Nordén, B. *Circular Dichroism & Linear Dichroism*; Oxford University Press: Oxford, **1997**. (c) *Circular Dichroism: Principles and Applications*; 2nd ed.; Berova, N., Nakanishi, K., Woody, R. W., Eds. Wiley-VCH: New York, **2000**.
- ³ Tinoco, I. Jr. *Adv. Chem. Phys.* **1962**, *4*, 113-160.
- ⁴ Cramer, J. C. *Essentials of Computational Chemistry*; Wiley: Chichester; **2002**.
- ⁵ Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Marchon, J.C. *Chem. Commun.* **2001**, 1644-1645.
- ⁶ Haddad, R. E. ; Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Marchon, J. C. ; Medforth, C. J. ; Shelnutt, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1253-1268.
- ⁷ Shelnutt, J. A.; Song, X.-Z.; Ma, J.-G.; Jia, S.-L.; Jentzen, W.; Medforth, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 31-41.
- ⁸ (a) Harada, N.; Nakanishi, K. *Circular Dichroic Spectroscopy - Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, **1983**. (b) Berova, N.; Nakanishi, K. in ref. 10c, pp 337-382.
- ⁹ (a) Mizutani, T.; Ema, T.; Yoshida, T.; Kuroda, Y.; Ogoshi, H. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2072-2077. (b) Di Bari, L. ; Pescitelli, G. ; Reginato, G. ; Salvadori, P. *Chirality* **2001**, *13*, 548-555.
- ¹⁰ (a) Höhn, E. G.; Weigang, O. E. Jr. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1127-1137. (b) Schellman, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 144-151.
- ¹¹ (a) Ghosh, A. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**; Vol. 7, pp 1-38. (b) Gouterman, M. In *The Porphyrins*; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, **1978**; Vol. III, pp 1-165.

Annexe 3 :

Calcul des contributions au dichroïsme circulaire électronique de NiBCP-10, calculs de dynamique moléculaire, déconvolution heuristique des spectres ECD de NiBCP-n

Dans la première partie de cette annexe, nous présenterons les résultats des calculs des différentes contributions au ECD de NiBCP-10. Ces calculs ont été effectués par nos collaborateurs italiens Lorenzo Di Bari et Gennaro Pescitelli de l'université de Pise.

Dans la deuxième partie nous exposerons les résultats de dynamique moléculaire de NiBCP-10 comparés à ceux de NiBCP-8. Ils montrent que le complexe avec les brides comportant dix carbones présente une certaine flexibilité conformationnelle au niveau des carbonyles des brides. Cette flexibilité n'existe pas dans le cas de NiBCP-8.

Enfin, dans la troisième partie, nous proposons une déconvolution heuristique des spectres des complexes de nickel NiBCP-n montrant que la contribution positive qui apparaît vers 435 nm sur les spectres ECD des complexes à longues chaînes est de plus en plus intense lorsque n augmente.

1. Calcul des contributions au dichroïsme circulaire électronique de NiBCP-10, comparaison avec NiBCP-8

Nous disposons de deux structures cristallographiques pour NiBCP-10¹, la première correspond à un réseau monoclinique et la seconde à un réseau orthorhombique. Nos collaborateurs italiens ont pu utiliser ces structures afin de calculer des différentes contributions du ECD de la même façon que pour NiBCP-8 et ZnBCP-8 (cf. Annexe 2).

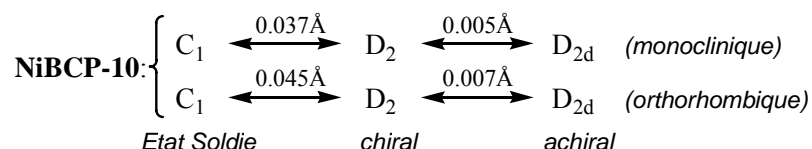


Schéma 1. Déviation hors du plan (RMS) des atomes lourds de la porphyrine (C, N, Métal) dus à la symétrisations des cœurs porphyriniques

Pour les 2 structures de NiBCP-10, les cœurs des porphyrines sont très proches de la symétrie D_2 et les structures pour lesquelles la symétrie D_2 a été imposée par DFT sont elles-mêmes très proche de la structure achirale de symétrie D_{2d} comme cela est illustré sur le schéma 1.

En ce qui concerne le calcul du pouvoir rotationnel intrinsèque du chromophore porphyrinique, les méthodes ZINDO et TDDFT donnent des résultats similaires pour les deux structures de NiBCP-10 qui sont peu différents des valeurs correspondantes pour NiBCP-8. On note tout de même une inversion de signe pour les pouvoirs rotationnels de NiBCP-10 orthorhombique par rapport au monoclinique et à NiBCP-8. Cette modification de signe est peu importante car comme nous l'avons fait remarquer précédemment, les transitions étant très proches, la différence d'énergie est de l'ordre de grandeur de l'erreur attendue pour des énergies de transitions calculées.

<i>Monoclinique</i>					<i>Orthorhombique</i>				
ZINDO					ZINDO				
	Intrinsèque (RX)		Intrinsèque (D_2)			Intrinsèque (RX)		Intrinsèque (D_2)	
	λ (nm)	R_l (10^{-40} cgs)	λ (nm)	R_l (10^{-40} cgs)		λ (nm)	R_l (10^{-40} cgs)	λ (nm)	R_l (10^{-40} cgs)
B1	383.4	-109.3	374.3	-115.2	B1	379.2	-158.7	373.7	+109.2
B2	369.7	+95.7	374.2	+115.4	B2	366.4	+95.9	373.4	-112.9
TDDFT					TDDFT				
	Intrinsèque (RX)		Intrinsèque (D_2)			Intrinsèque (RX)		Intrinsèque (D_2)	
	λ (nm)	R_l (10^{-40} cgs)	λ (nm)	R_l (10^{-40} cgs)		λ (nm)	R_l (10^{-40} cgs)	λ (nm)	R_l (10^{-40} cgs)
B1	336.2	-534.8	334.5	-528.9	B1	335.1	-562.2	334.1	+523.8
B2	330.2	+514.0	334.4	+530.7	B2	329.7	+495.5	333.9	-536.1

RMS deviations: x-ray/ D_2 0.037 Å, D_2 / D_{2d} 0.005 Å

RMS deviations: x-ray/ D_2 0.045 Å, D_2 / D_{2d} 0.007 Å

Tableaux 1. Longueur d'onde et pouvoir rotationnel des transitions de Soret calculées pour NiBCP-10 monoclinique et NiBCP-10 orthorhombique (pour les structures RX et les structures présentant des axes de symétrie optimisées par DFT).

Les contributions extrinsèques pour les deux structures de NiBCP-10 sont très proches et le terme de couplage dynamique est similaire pour NiBCP-10 monoclinique, NiBCP-10 orthorhombique et NiBCP-8. Ce terme dépend de la position du cœur porphyrinique par rapport à chaque carbonyle et ce paramètre varie peu dans les différentes structures.

Le couplage excitonique en revanche est sensiblement différent entre NiBCP-10 et NiBCP-8 : ce terme dépend de l'orientation de chaque carbonyle par rapport à la porphyrine. Les différences entre les structures RX de NiBCP-10 et NiBCP-8 sont faibles mais ont des

conséquences spectrales importantes. Nous pouvons noter que l'enchaînement des transitions (négatif puis positif quand la longueur d'onde augmente) est le même pour NiBCP-10 et NiBCP-8 mais l'intensité est modifiée : Pour NiBCP-10, la composante négative est plus intense. Par conséquent, la résultante globale est négative et est décalée vers le bleu par rapport au maximum d'absorption.

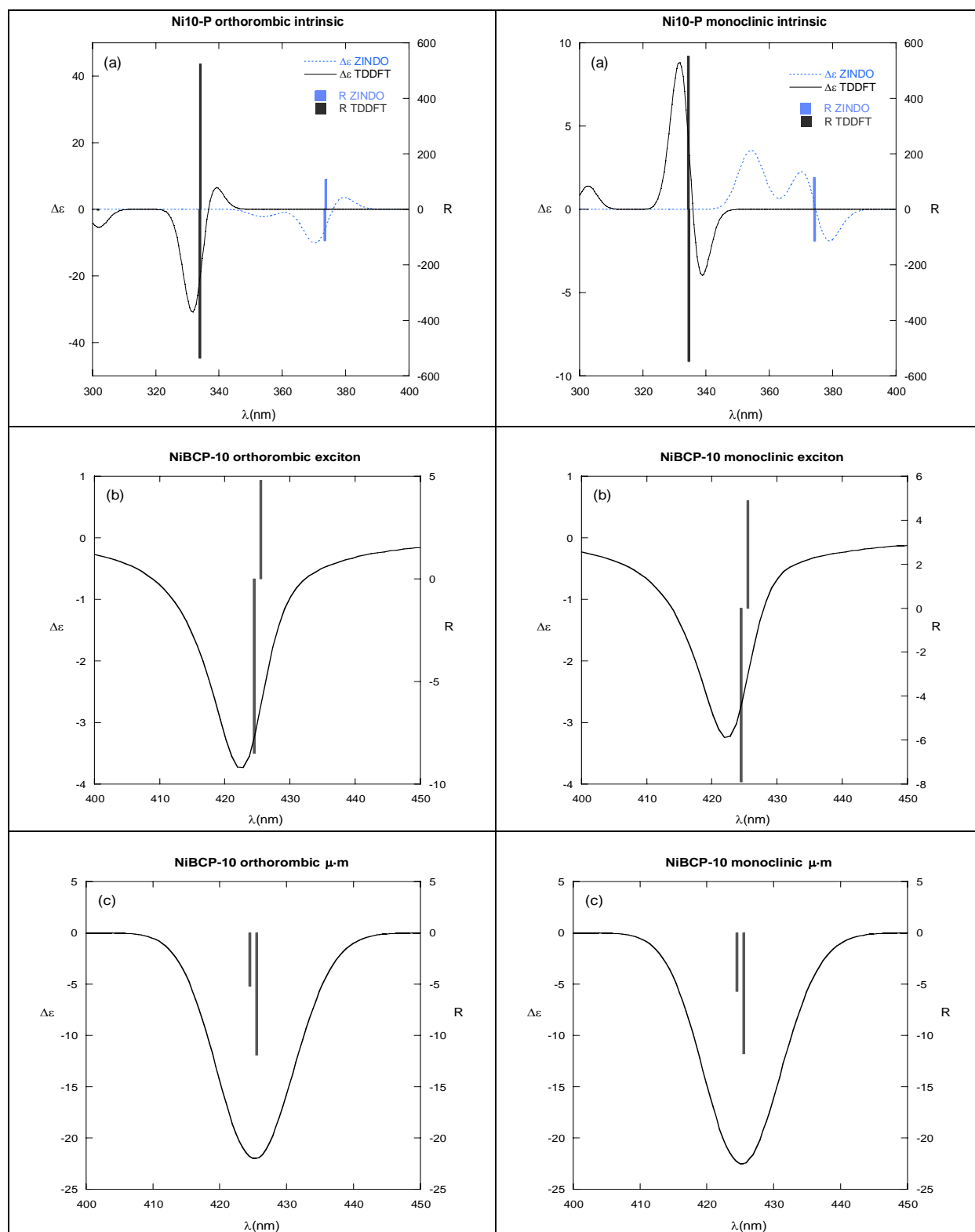


Figure 1. Pouvoirs rotationnels calculés (barres verticales) et spectres CD (somme de gaussiennes) des transitions de Soret pour NiBCP-10 monoclinique et NiBCP-10 orthorhombique pour les trois mécanismes: (a,b) intrinsèque (à partir de calculs TDDFT et ZINDO sur les structures optimisées par DFT présentant des éléments de symétrie); (c,d) Couplage excitonique avec les esters (à partir des structures RX et de l'équation [2], annexe 2); (e,f) Couplage dynamique avec les esters (à partir des structures RX et de l'équation [6], annexe 2)

Ainsi si l'on compare ces données calculées au spectre expérimental, nous pouvons raisonnablement conclure que le ECD de NiBCP-10 est du à une combinaison de plusieurs mécanismes avec le couplage dynamique probablement prédominant. La forme du signal expérimental et son intensité sont dus à la superposition de deux composantes de signe opposé : l'une négative et intense et l'autre positive, à plus grande longueur d'onde, moins intense. La composante négative intense provient vraisemblablement du couplage dynamique. Toutefois l'origine de la composante positive ne peut pas être établie de façon aussi formelle. Il est probable qu'elle provienne de la chiralité intrinsèque si et seulement si l'ordre des transitions de Soret correspond à celui calculé pour NiBCP-10 orthorhombique, mais ce n'est pas toujours le cas.

Pour déterminer l'origine de cette contribution positive, nos collaborateurs ont poursuivi leurs investigations en utilisant la dynamique moléculaire. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

2. Calculs de dynamique moléculaire pour NiBCP-8 et NiBCP-10

Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées par Gennaro Pescitelli de l'université de Pise à l'aide du logiciel Hyperchem 7.5 en utilisant un champ de force MM+ avec un métal non lié (c'est-à-dire que Ni porte une charge 2+ mais n'est pas chimiquement lié aux azotes de la porphyrine). La température de simulation est de 300 K et le pas, de 1 femtoseconde.

Trois paramètres ont été contrôlés pour chaque carbonyle :

- 1) la distance au centre de la porphyrine
- 2) l'inclinaison par rapport au plan moyen de la porphyrine
- 3) l'angle dièdre formé entre les carbonyles et l'une des deux directions *méso-méso*.

Sur la figure 2, les quatre couleurs correspondent aux quatre carbonyles. Le graphe présenté compare les résultats obtenus pour NiBCP-8 et pour NiBCP-10.

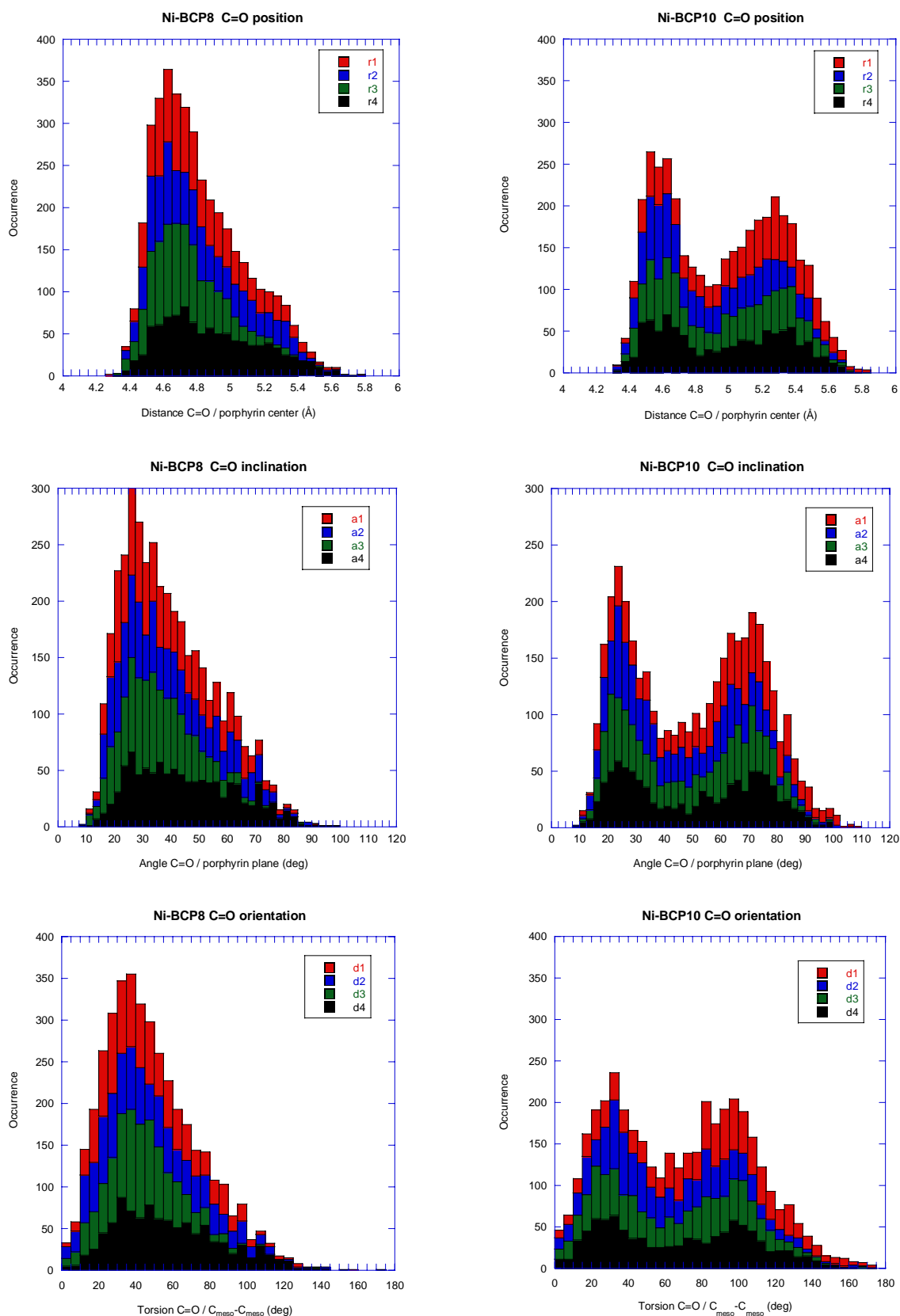


Figure 2. Résultats de dynamique moléculaire de NIBCP-8 (à gauche)
et NIBCP-10 (à droite)

Sur ce graphe, nous pouvons observer qu'un seul type de conformation est accessible pour NiBCP-8 et cette conformation correspond à la structure RX pour laquelle les carbonyles sont en position équatoriale par rapport au plan moyen de la porphyrine et sont orientés vers l'intérieur du macrocycle.

NiBCP-10 présente en revanche, une deuxième famille de conformères accessibles (sur la partie droite des graphes). Un représentant de cette famille est montré sur la figure 3. Dans cette structure, les carbonyles sont orientés en position axiale par rapport à la porphyrine.

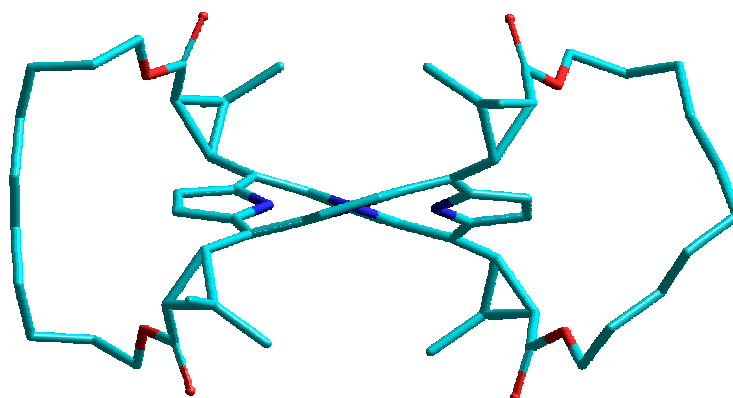


Figure 3. Structure accessible calculée pour NiBCP-10, carbonyles en position axiale

Nous pouvons alors nous demander si la présence de ce type de conformère en solution pourrait justifier le spectre observé, avec une faible contribution positive. G. Pescitelli a donc calculé les contributions excitonique et dynamique au ECD. Les résultats sont présentés sur la figure 4.

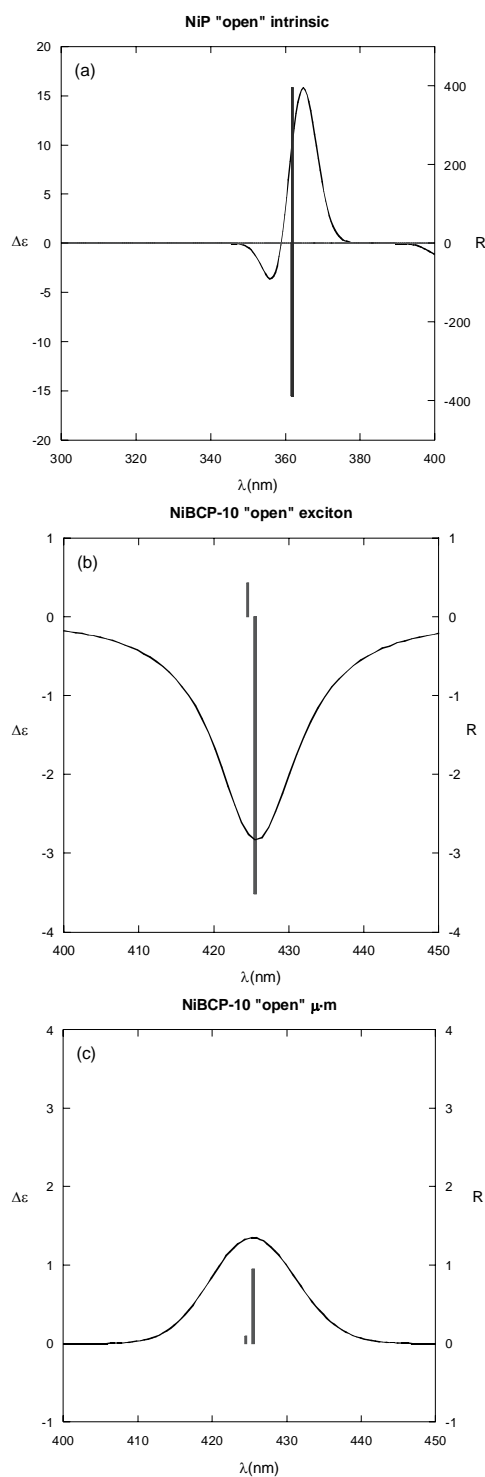


Figure 4. Contributions de la chiralité intrinsèque, excitonique et dynamique au ECD de NiBCP-10 calculé avec les carbonyles en position axiale.

La contribution dynamique (couplage $\mu.m$) est plus faible d'un ordre de grandeur par rapport à celles calculées pour les structures RX orthorhombique et monoclinique ; elle est même devenue positive. La contribution excitonique est négative et de faible intensité, ce qui ne varie pas par rapport aux structures RX. Pour cette conformation, le signal sera donc dominé par la contribution de la chiralité intrinsèque sous la forme d'un signal composite négatif puis positif. Ce lobe positif intense pourrait expliquer l'apparition de la contribution positive.

En conclusion, il est donc vraisemblable que l'apparition de la contribution positive vers 435 nm pour les complexes de nickel à longue chaîne provienne de la présence en solution de porphyrines ayant un, voire deux groupements carbonyle en position axiale.

Nous avons par la suite souhaité mesurer cette contribution positive en fonction de longueur des brides de la porphyrine. Pour cela nous avons réalisé une déconvolution heuristique des spectres ECD des complexes de nickel.

3. Déconvolution heuristique des spectres ECD de NiBCP-n

Nous avons décomposé chacun des spectres des complexes de nickel en trois courbes :

- C_1 , une courbe négative dont le sommet est compris entre 425 et 429 nm
- C_2 , une courbe positive dont le sommet est compris entre 428 et 430 nm
- C_3 dont le sommet est compris entre 400 et 415 nm

Chaque courbe C_i est la somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne de même sommet.

La déconvolution est obtenue à l'aide du logiciel Excel :

- Nous entrons les équations des gaussiennes et des lorentziennes
- Nous faisons varier la longueur d'onde du sommet et son intensité ainsi que la largeur à mi-hauteur de chaque courbe
- Nous affinons les courbes C_i de telle façon que l'addition des trois contributions soit la plus proche possible de la courbe expérimentale

Un exemple de déconvolution est montré pour NiBCP-9 sur la figure 5.

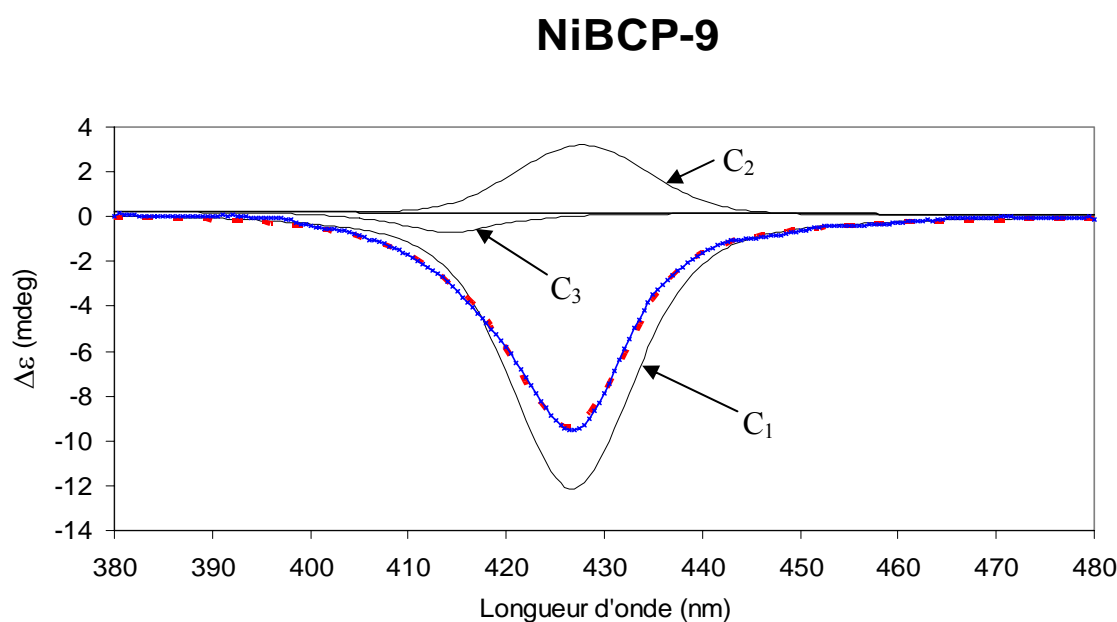


Figure 5. Déconvolution heuristique du spectre ECD de NiBCP-9

Sur cette figure la courbe expérimentale est représentée en bleu et la somme des trois contributions calculées est représentée en traits interrompus rouges. La différence entre les deux est de l'ordre de 4 %.

Nous avons procédé de la même façon pour les autres longueurs de chaîne en s'assurant d'avoir moins de 5 % de différence entre le spectre expérimental et la courbe calculée. Après avoir obtenu une déconvolution satisfaisante pour toutes les valeurs de n , nous avons comparé les contributions C_2 lorsque l'on fait varier n de 8 à 16.

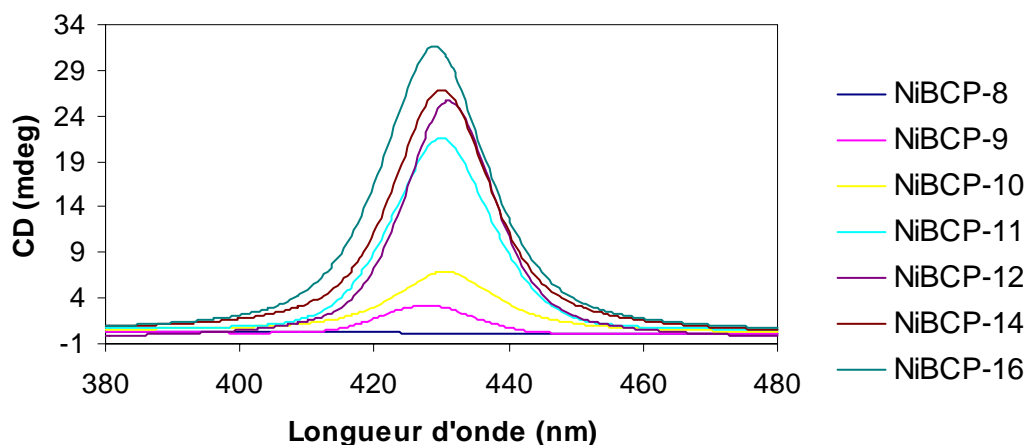


Figure 6. Récapitulatif de la contribution positive calculée par déconvolution heuristique des spectres ECD de NiBCP- n

Nous pouvons constater que l'intensité de la courbe C_2 augmente de façon monotone lorsque n augmente.

Si cette contribution positive est bien due, comme nous le pensons, à la présence en solution d'une partie des porphyrines avec les carbonyles en position axiale, alors, cela signifierait que la flexibilité de la chaîne augmente quand elle est plus longue.

RÉFÉRENCE

¹ Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Marchon, J.-C. *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie* 4 **2001**, 1-5.

Annexe 4 : Spectres d'absorption UV-Visible et dichroïsme circulaire électronique des chiroporphyrines bridées

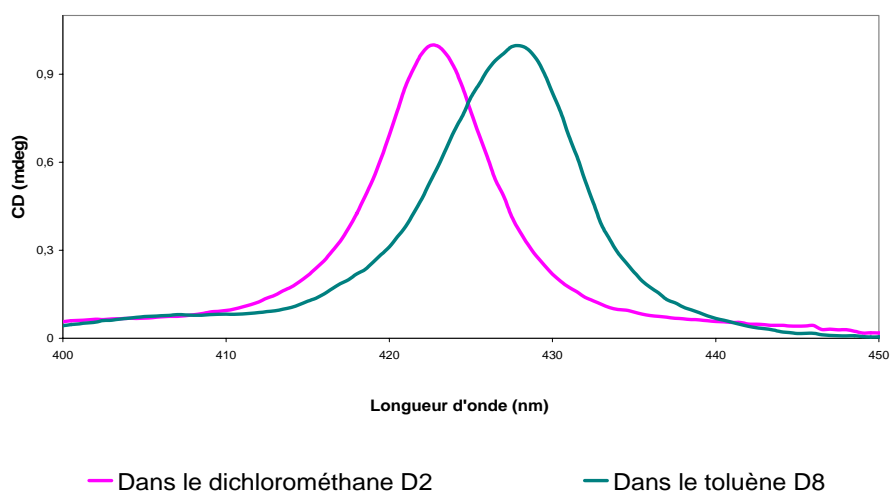
Dans la première partie de cette annexe sont présentés les spectres d'absorption UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique du complexe ZnBCP-8 dans différents solvants.

Ensuite, dans la seconde partie de cette annexe, nous présenterons les spectres d'absorption UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique des chiroporphyrines bridées de manganèse (III) en solution dans le dichlorométhane, le toluène et l'éthanol.

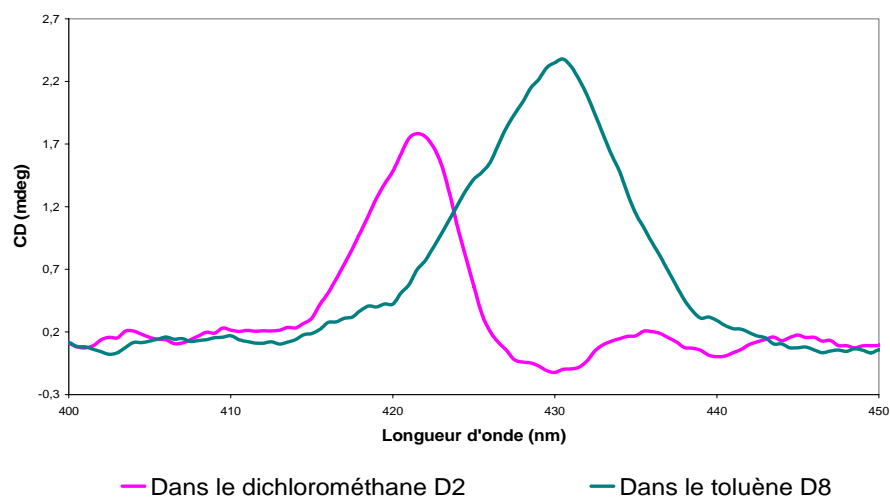
Enfin, dans la troisième partie de cette annexe, seront présentés les spectres d'absorption UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique des complexes Mn(II)BCP-8 en solution dans le toluène obtenus après réduction des complexes correspondants Mn(III)ClBCP-8 par l'acétylacétonate de chrome(II).

1. Spectres d'absorption UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique de ZnBCP-8 dans différents solvants

Nous avons souhaité étudier les spectres de ZnBCP-8 en solution dans différents solvants deutérés et ceci dans le but de comparer les résultats obtenus aux données obtenues par RMN dans ces mêmes solvants deutérés.

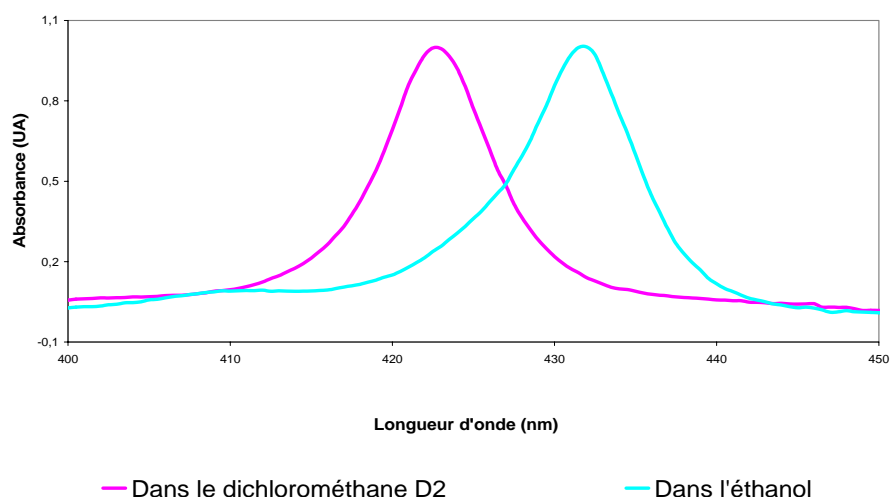


Spectres d'absorption UV-visible de ZnBCP-8 dans le dichlorométhane D2 et dans le toluène D8

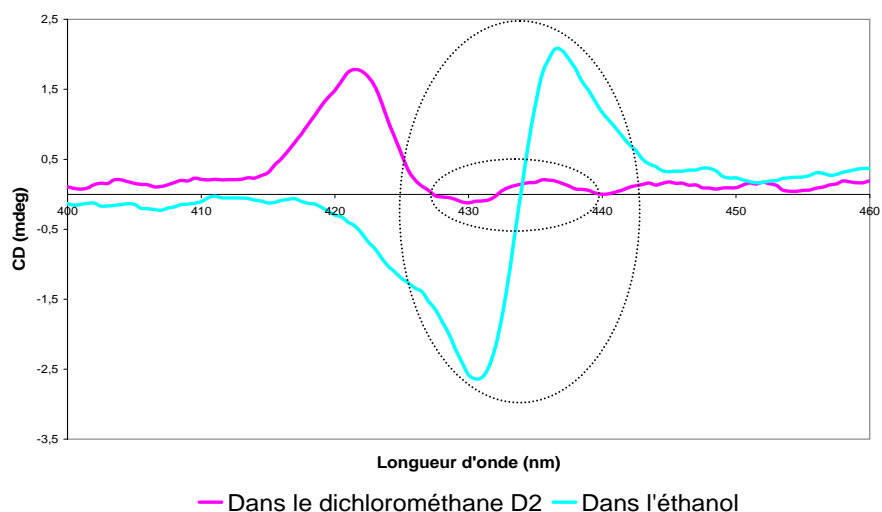


Spectres de dichroïsme circulaire électronique de ZnBCP-8 dans le dichlorométhane D2 et dans le toluène D8

Nous observons que dans le dichlorométhane deutéré et dans le toluène deutéré, le spectre de ZnBCP-8 présente un effet Cotton globalement positif. La RMN dans ces solvants montre que l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha$ est majoritaire. Le signe de l'effet Cotton est bien en accord avec les observations formulées dans le chapitre IV.



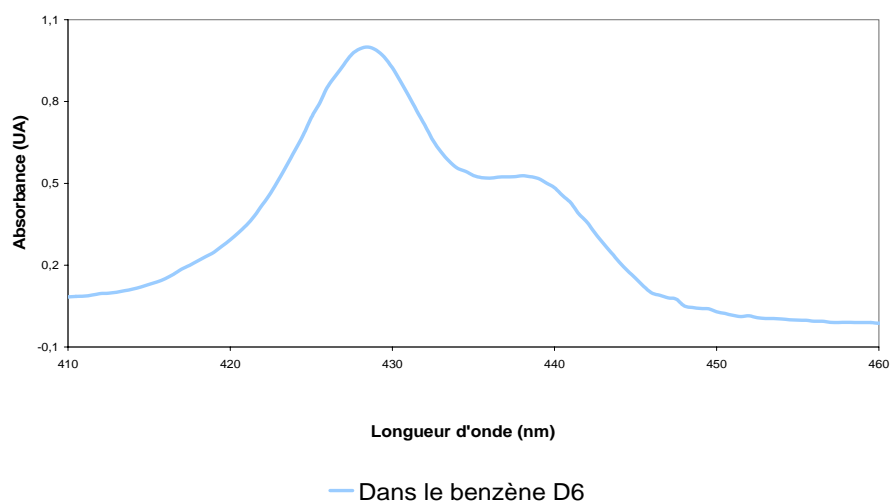
Spectres d'absorption UV-visible de ZnBCP-8 dans le dichlorométhane D2 et dans l'éthanol



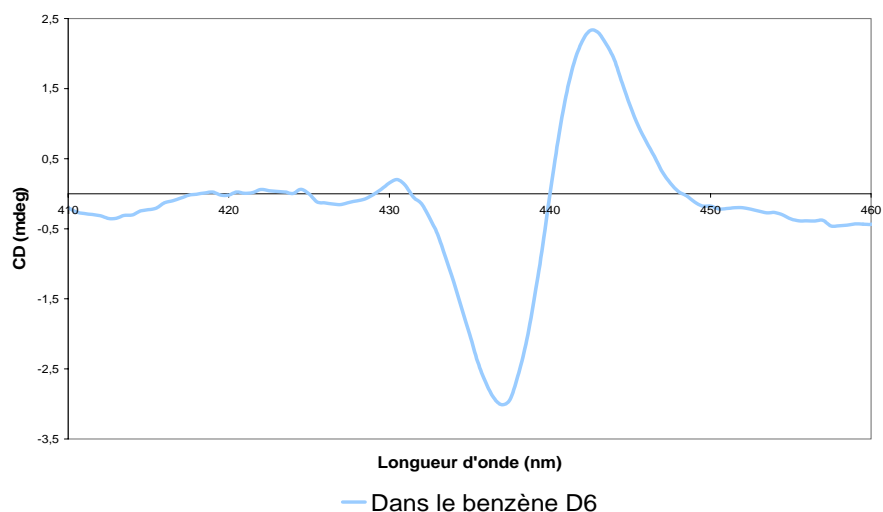
Spectres de dichroïsme circulaire électronique de ZnBCP-8 dans le dichlorométhane D2 et dans l'éthanol

Dans le dichlorométhane deutéré nous notons vers 433 nm un signal faible de dichroïsme composite négatif puis positif vers les longueurs d'onde plus élevées. En analysant ZnBCP-8 dans l'éthanol, nous observons un signal tout à fait analogue. Il est fort probable que l'éthanol soit présent en petite quantité dans le dichlorométhane deutéré en tant que stabilisateur.

On peut penser qu'une molécule d'éthanol vient se coordonner sur le zinc en position axiale : ceci est conforté par le fait que la bande de Soret se décale vers le rouge dans l'éthanol par rapport au dichlorométhane. Il est alors vraisemblable que $\text{Zn}(\text{EtOH})_2\text{BCP-8}$ soit soumis à un équilibre conformationnel propre, distinct de celui de ZnBCP-8. Le mélange d'atropoisomères obtenu à l'équilibre donnerait lieu au signal composite que l'on observe.

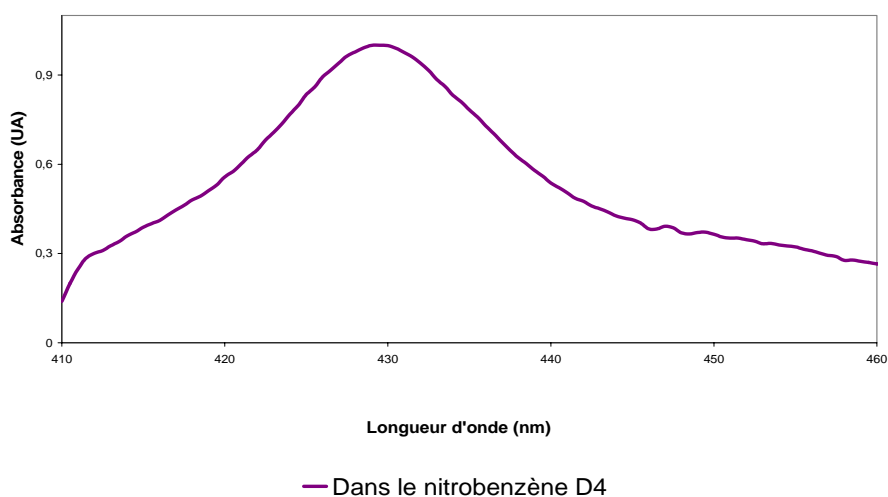


Spectre d'absorption UV-visible de ZnBCP-8 dans le benzène D6

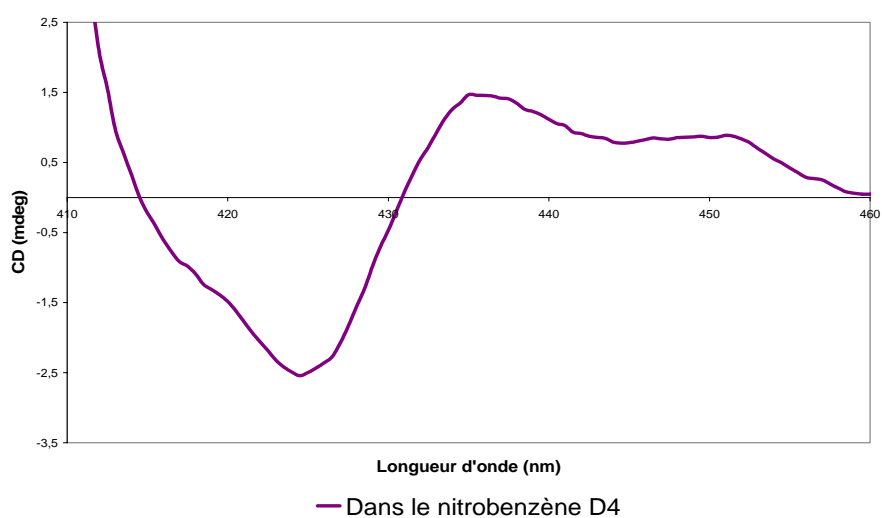


Spectre de dichroïsme circulaire électronique de ZnBCP-8 dans le benzène D6

Dans le benzène deutéré, on observe deux bandes de Soret, l'une à 428,5 nm et l'autre à 438,5 nm. Nous pensons que la première correspond bien à ZnBCP-8 et que la seconde pourrait être attribuée à une espèce penta ou hexacoordonnée. Le benzène contenant fréquemment des traces de thiophène, nous pensons que cette molécule a pu se lier sur le zinc de nos porphyrines. L'équilibre conformationnel des complexes de zinc dans le benzène s'en trouve alors sans doute affecté. Le mélange d'atropoisomères obtenu donne naissance à un signal composite négatif puis positif pour les longueurs d'ondes plus grandes.



Spectre d'absorption UV-visible de ZnBCP-8 dans le nitrobenzène D4



Spectre de dichroïsme circulaire électronique de ZnBCP-8 dans le nitrobenzène D4

Dans le nitrobenzène, on observe une bande de Soret très large sur le spectre d'absorbance et un signal CD majoritairement négatif avec un lobe positif vers 436 nm. Ces observations sont en accord avec le fait que ce solvant semble favoriser l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$.

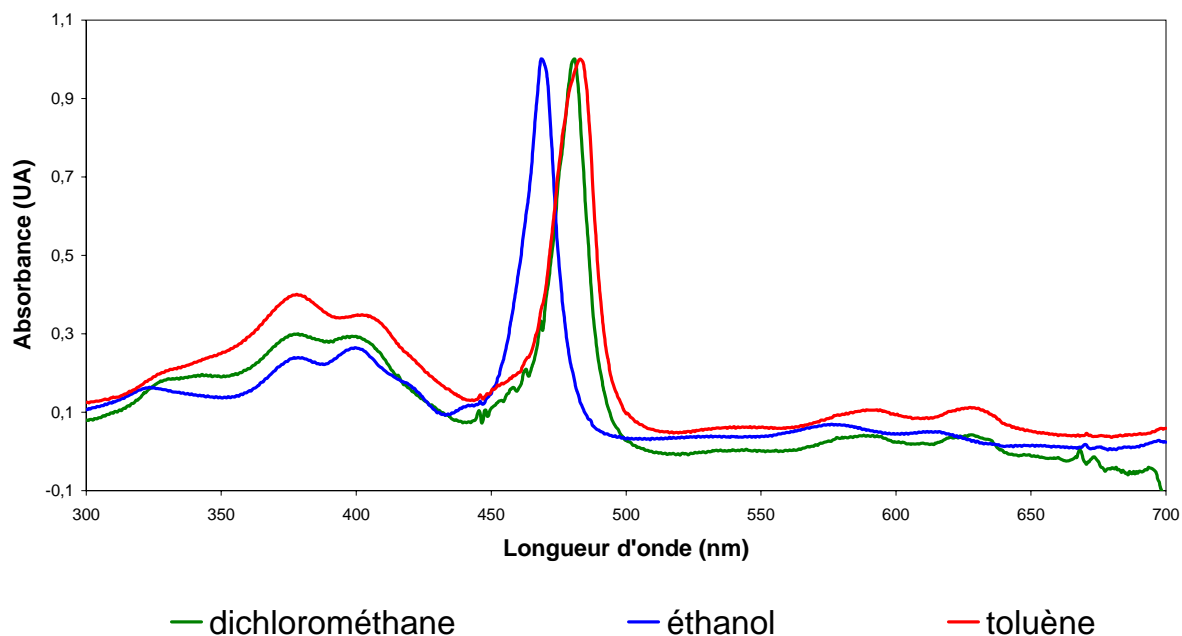
On peut conclure de cette série d'expériences que, comme en RMN, le spectre de ECD ZnBCP-8 semble fortement dépendant du solvant.

2. Spectres d'absorption UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique des complexes de manganèse dans le dichlorométhane, le toluène et l'éthanol.

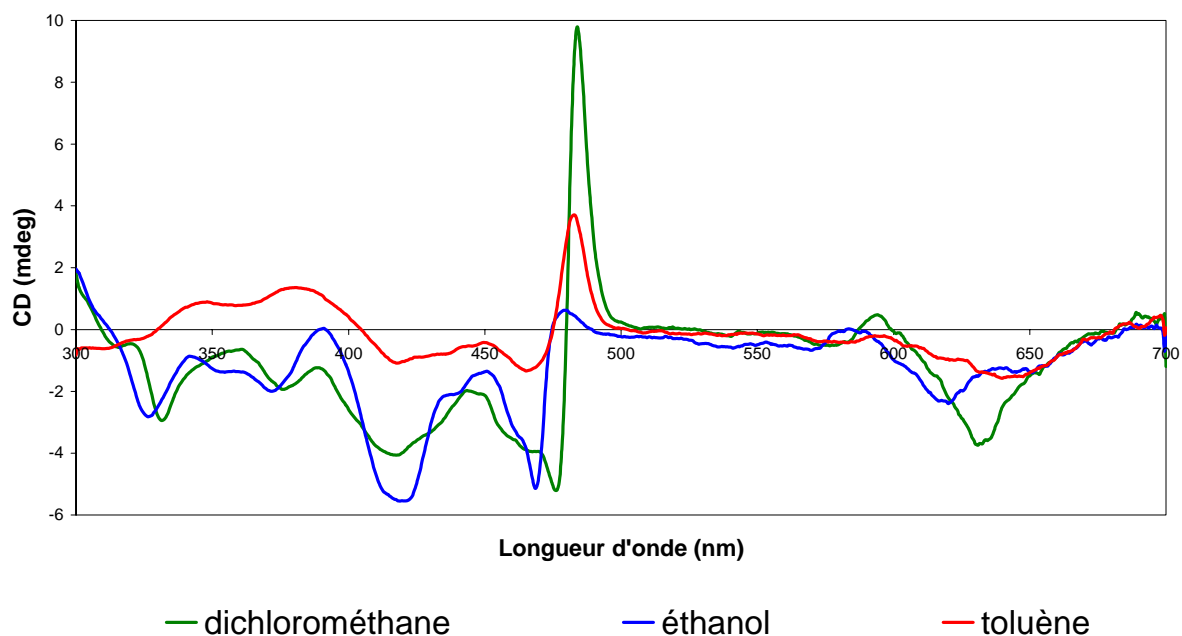
Ci-après sont présentés les données de dichroïsme circulaire électronique des complexes de manganèse en solution dans le dichlorométhane, le toluène et l'éthanol. Pour ces complexes, nous avons souhaité enregistrer les spectres, pas seulement entre 430 et 530 nm mais sur toute la fenêtre spectrale comprise entre 300 et 700 nm car les transitions électroniques autres que la transition de Soret pourraient présenter un intérêt pour la caractérisation des atropoisomères. Il faut d'ailleurs noter que si la transition de Soret des complexes de manganèse est traditionnellement associée à la bande d'absorption la plus intense vers 480 nm¹, certains scientifiques proposent qu'elle se situe à une autre longueur d'onde (vers 390 nm)^{2,3}. La question n'est à ce jour pas entièrement tranchée car la difficulté réside dans le fait qu'il existe une forte interaction de configuration entre la transition de Soret et les transitions de transfert de charge, ce qui les rend difficilement distinguables.

Nous avons choisi d'élargir notre fenêtre spectrale d'étude en ne se limitant pas à la région de l'absorbance la plus intense mais entre 300 et 700 nm. Ensuite sont présentés des zooms des zones comprises d'une part entre 350 et 450 nm et d'autre part entre 550 et 690 nm.

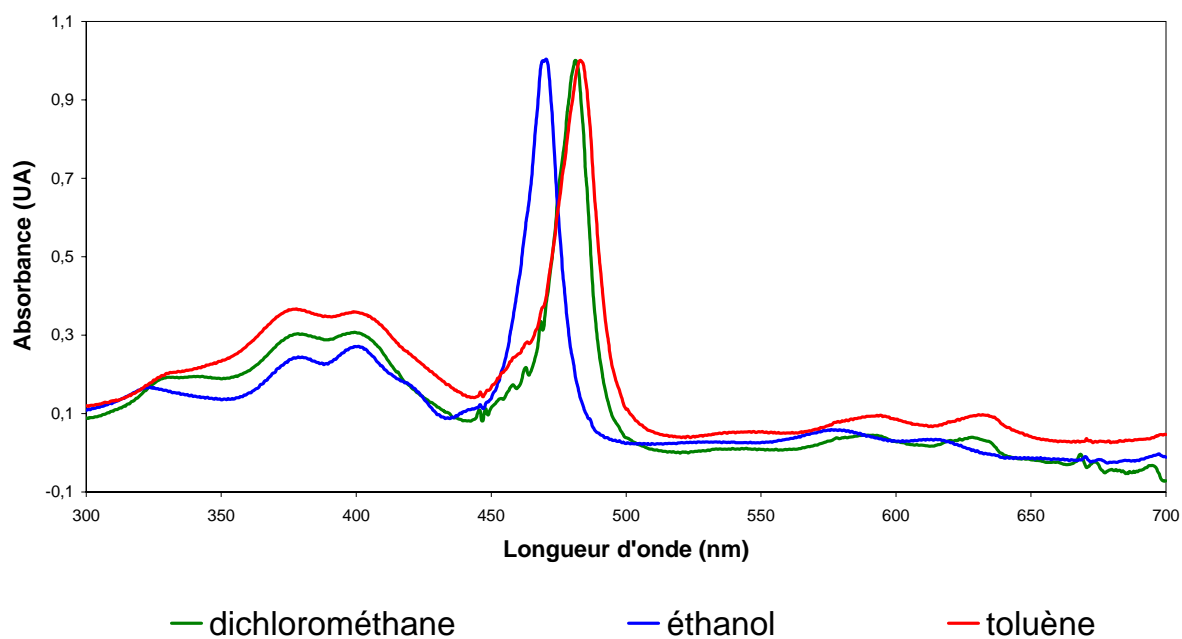
2.1. Spectres d'absorption UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique des complexes de manganèse(III) dans le dichlorométhane, le toluène et l'éthanol : récapitulatif entre 300 et 700 nm



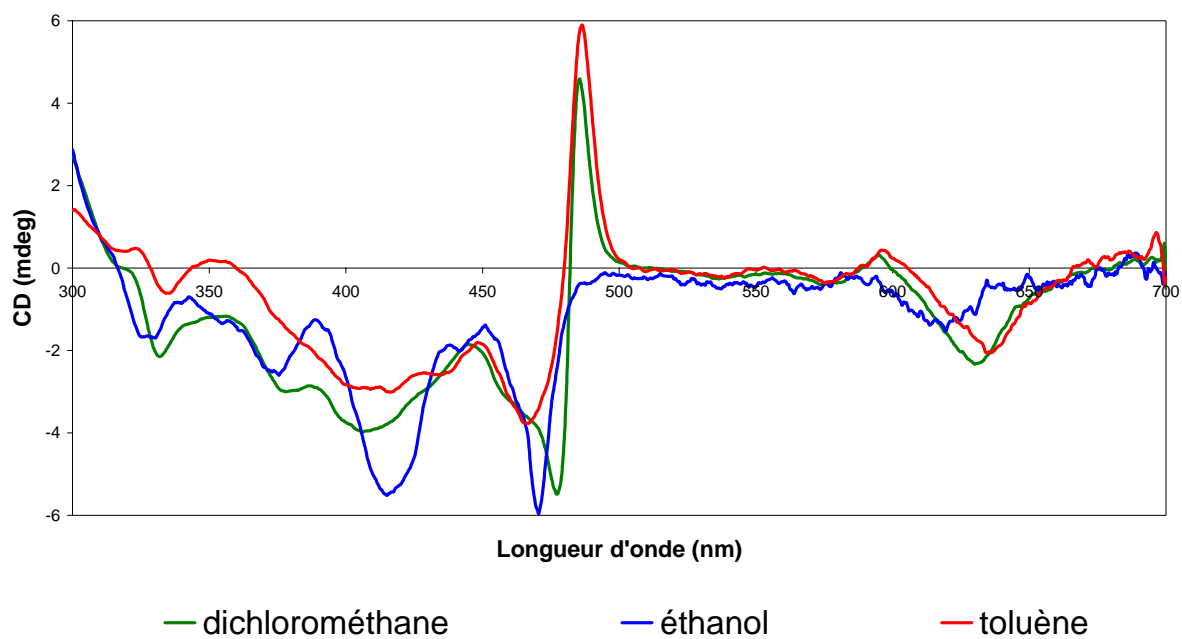
Spectres d'absorption UV-visible du complexe de manganèse(III) BCP-8 dans trois solvants



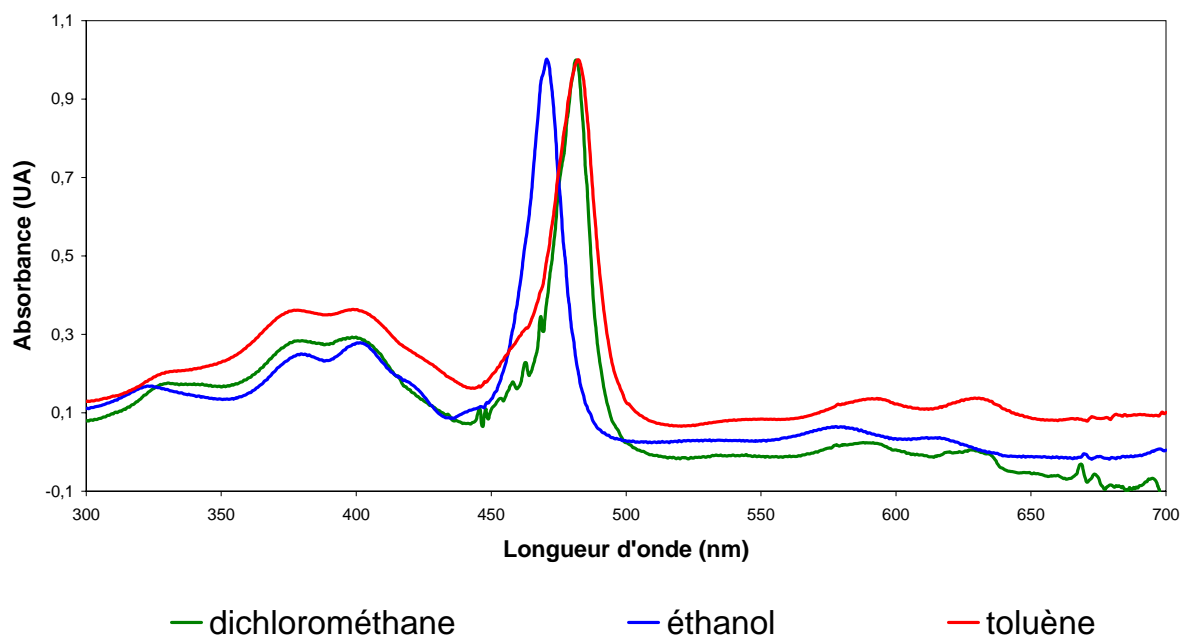
Spectres de dichroïsme circulaire électronique du complexe de manganèse(III) BCP-8 dans trois solvants



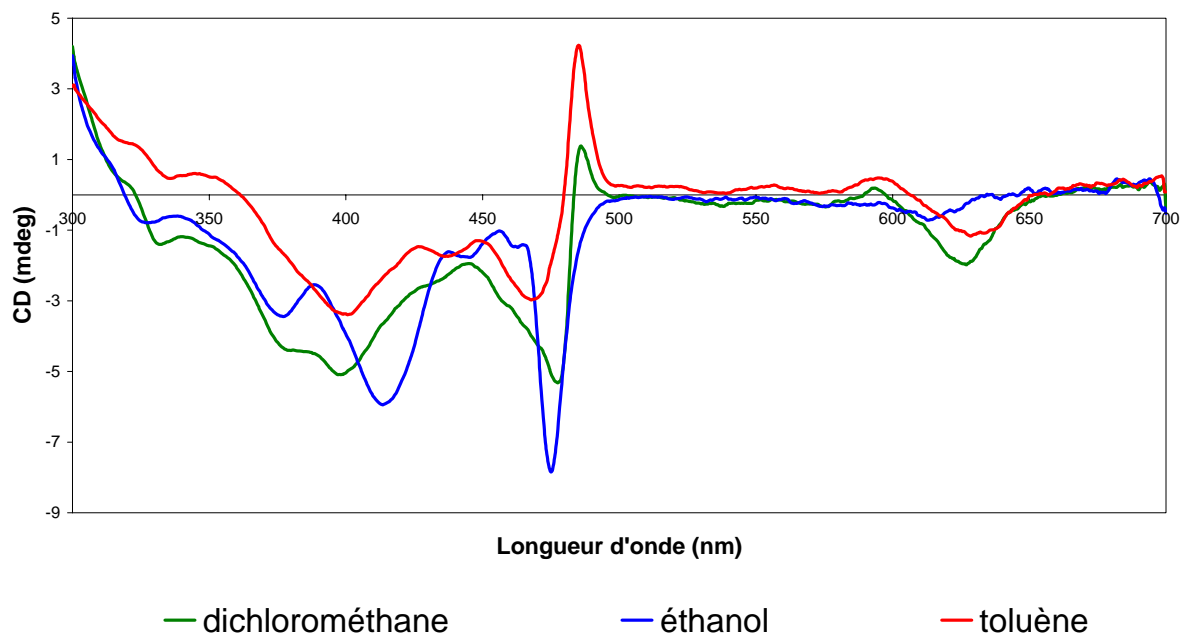
Spectres d'absorption UV-visible du complexe de manganèse(III) BCP-9 dans trois solvants



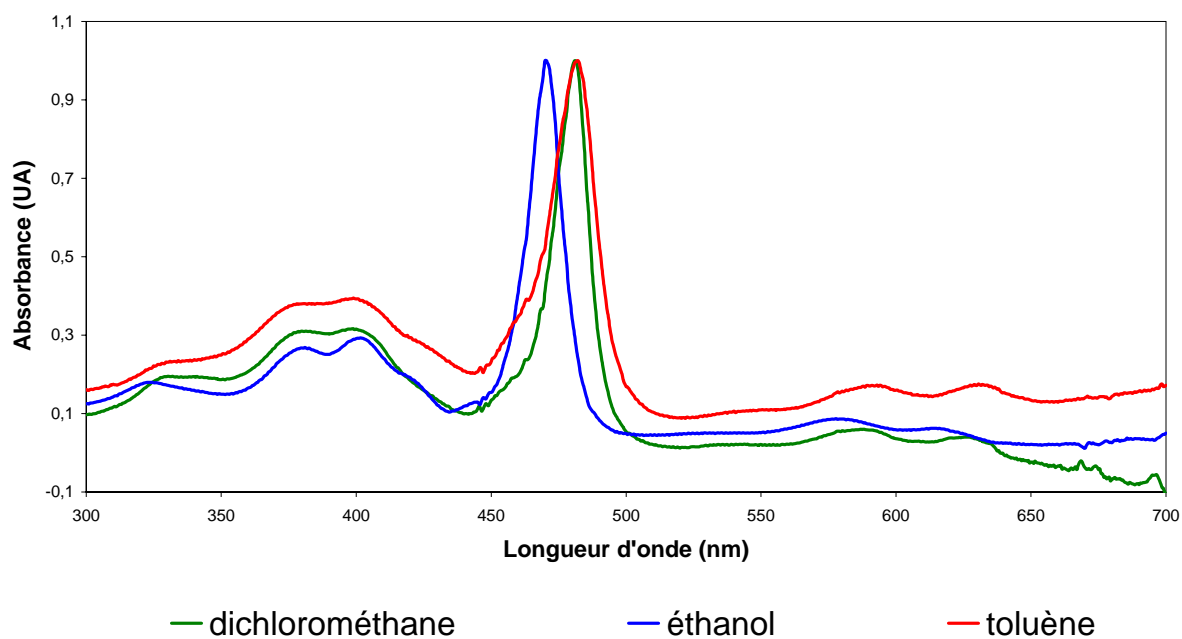
Spectres de dichroïsme circulaire électronique du complexe de manganèse(III) BCP-9 dans trois solvants



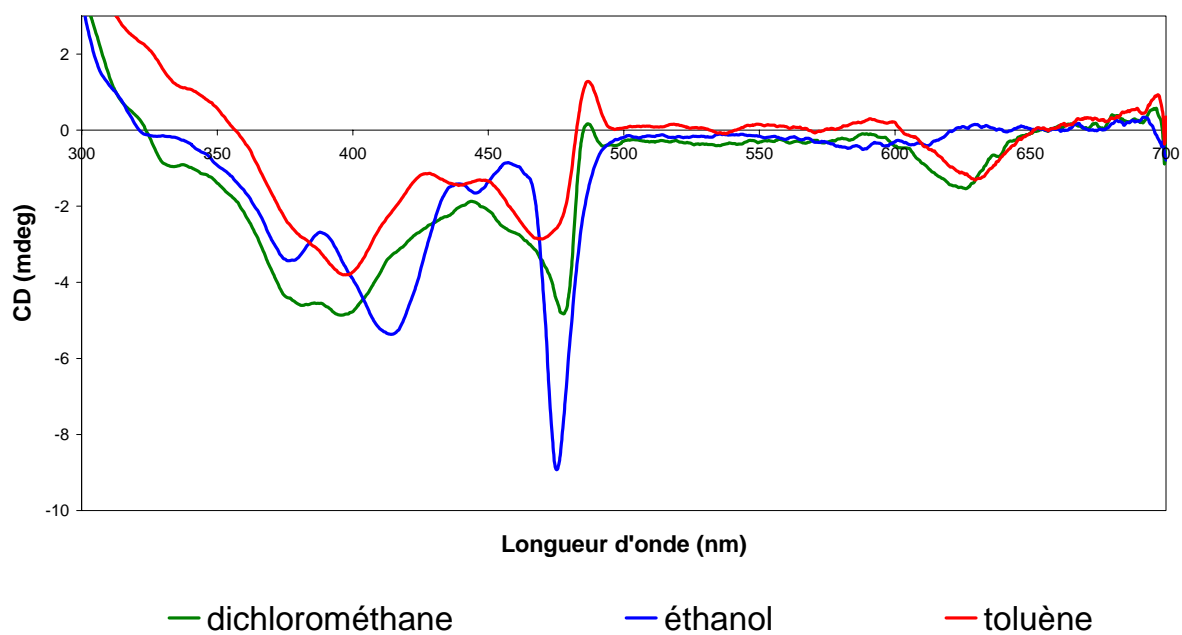
Spectres d'absorption UV-visible du complexe de manganèse(III) BCP-10 dans trois solvants



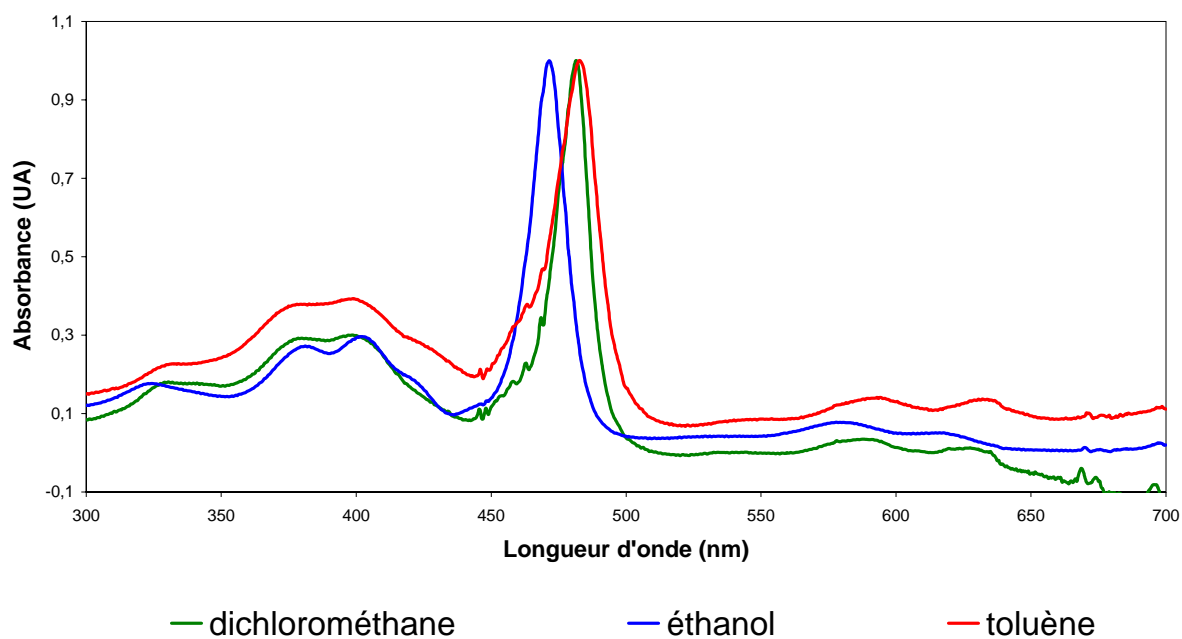
Spectres de dichroïsme circulaire électronique du complexe de manganèse(III) BCP-10 dans trois solvants



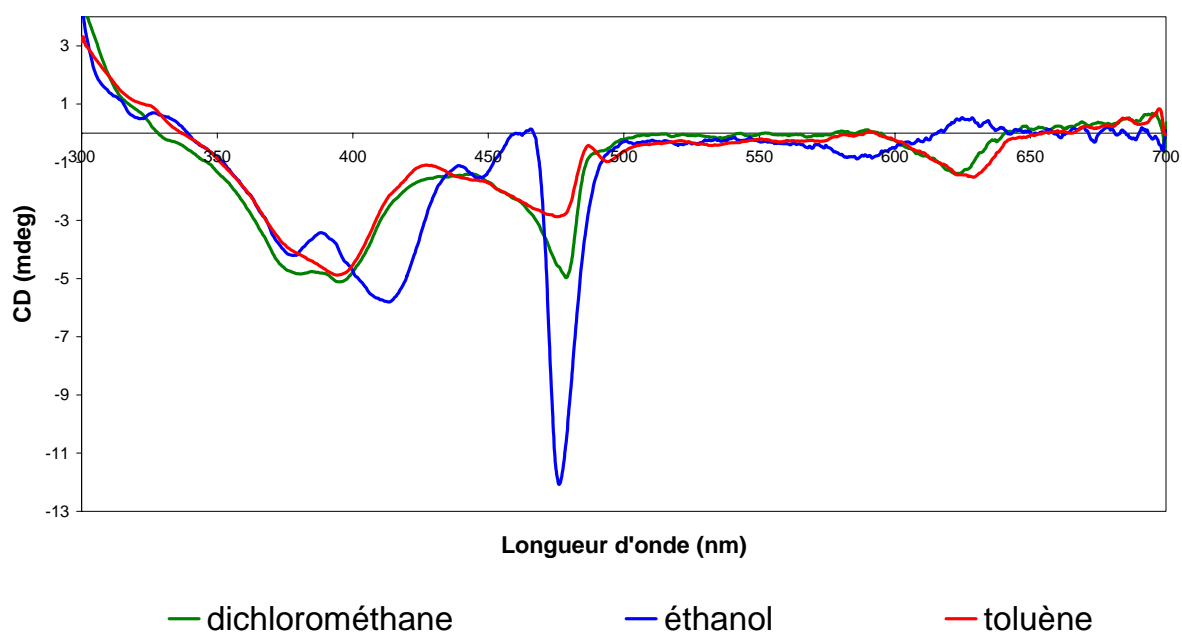
Spectres d'absorption UV-visible du complexe de manganèse(III) BCP-11 dans trois solvants



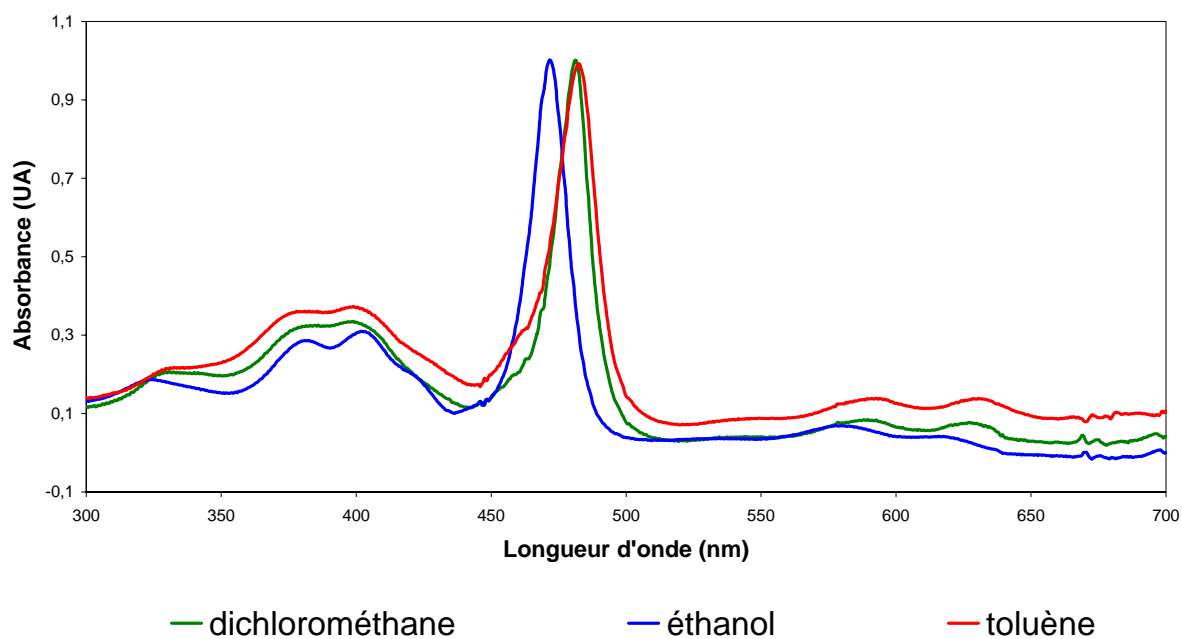
Spectres de dichroïsme circulaire électronique du complexe de manganèse(III) BCP-11 dans trois solvants



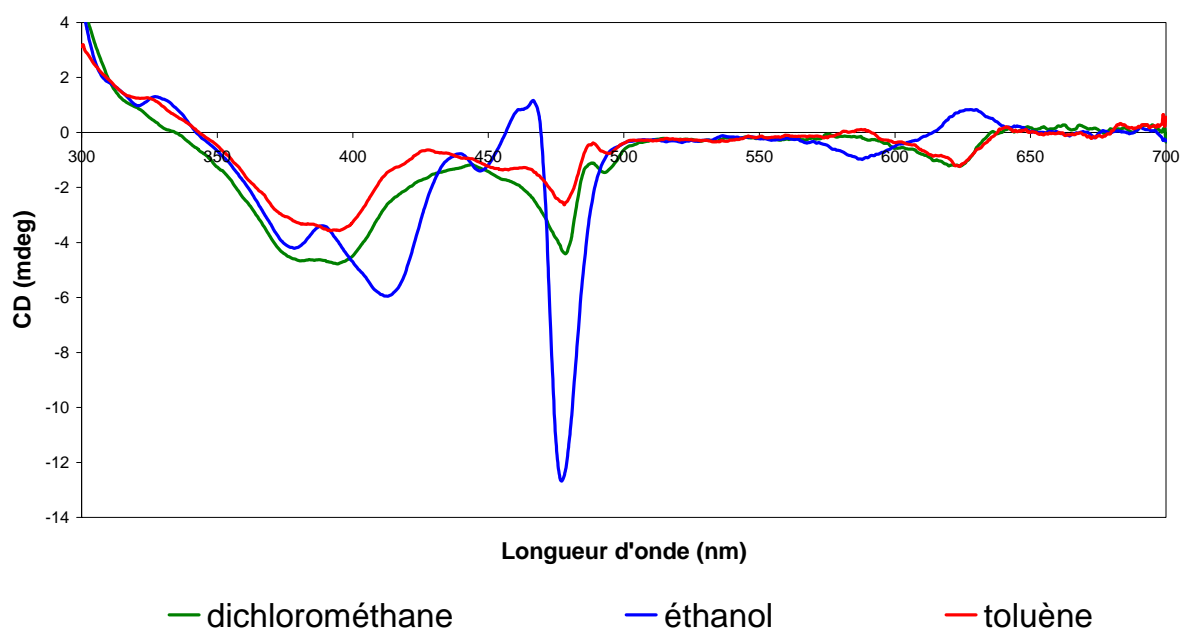
Spectres d'absorption UV-visible du complexe de manganèse(III) BCP-12 dans trois solvants



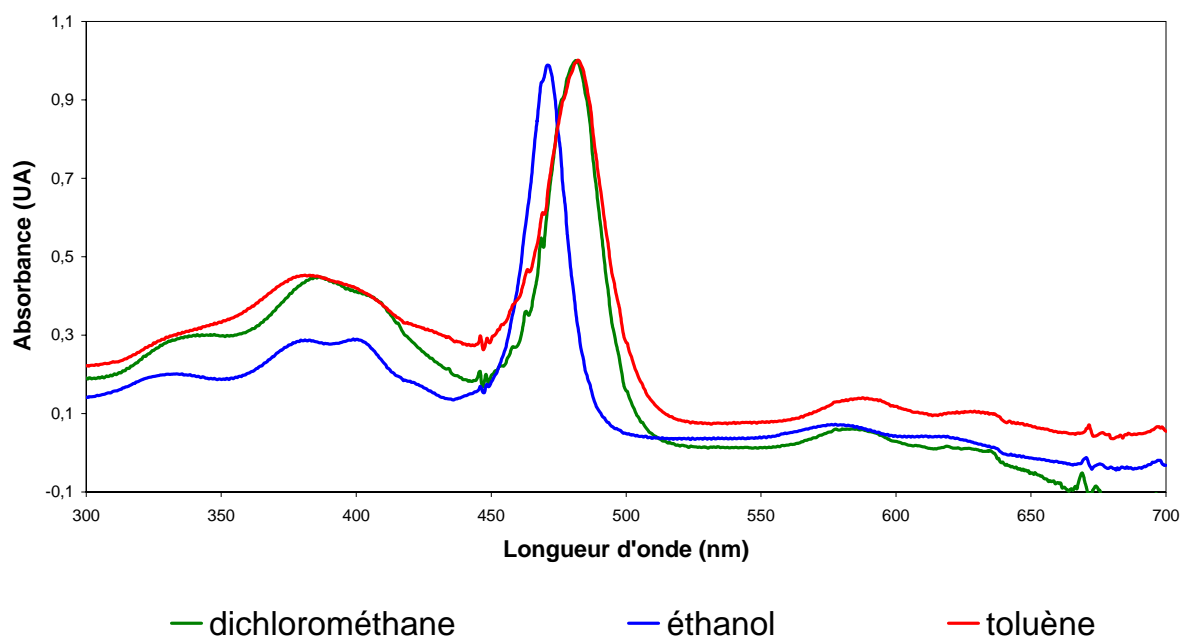
Spectres de dichroïsme circulaire électronique du complexe de manganèse(III) BCP-12 dans trois solvants



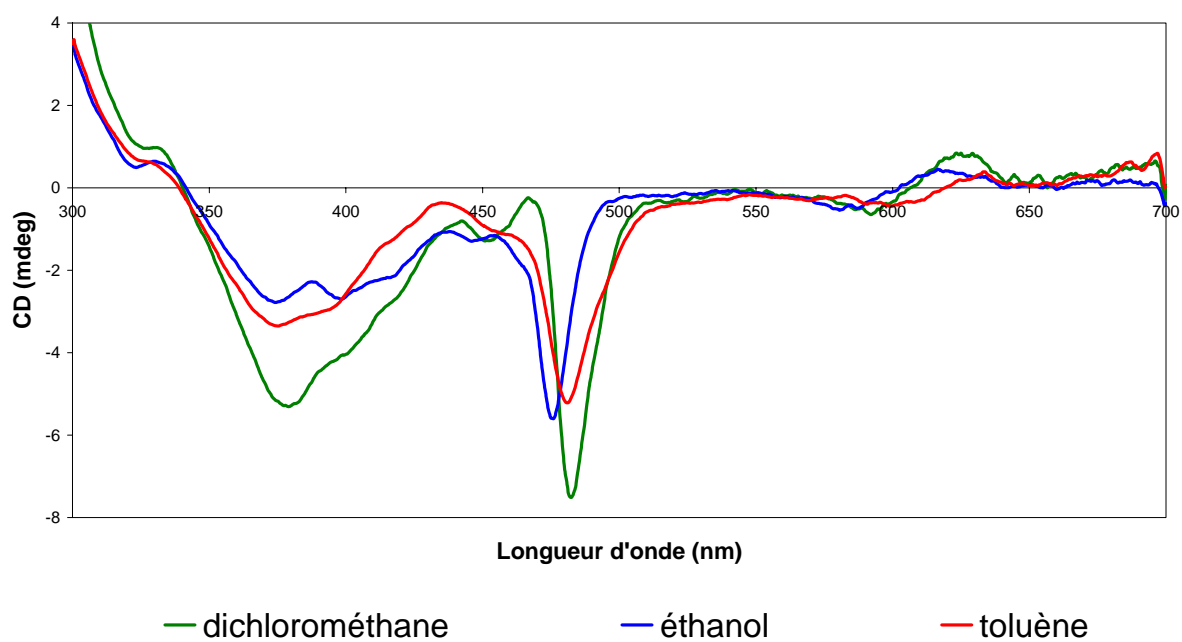
Spectres d'absorption UV-visible du complexe de manganèse(III) BCP-14 dans trois solvants



Spectres de dichroïsme circulaire électronique du complexe de manganèse(III) BCP-14 dans trois solvants

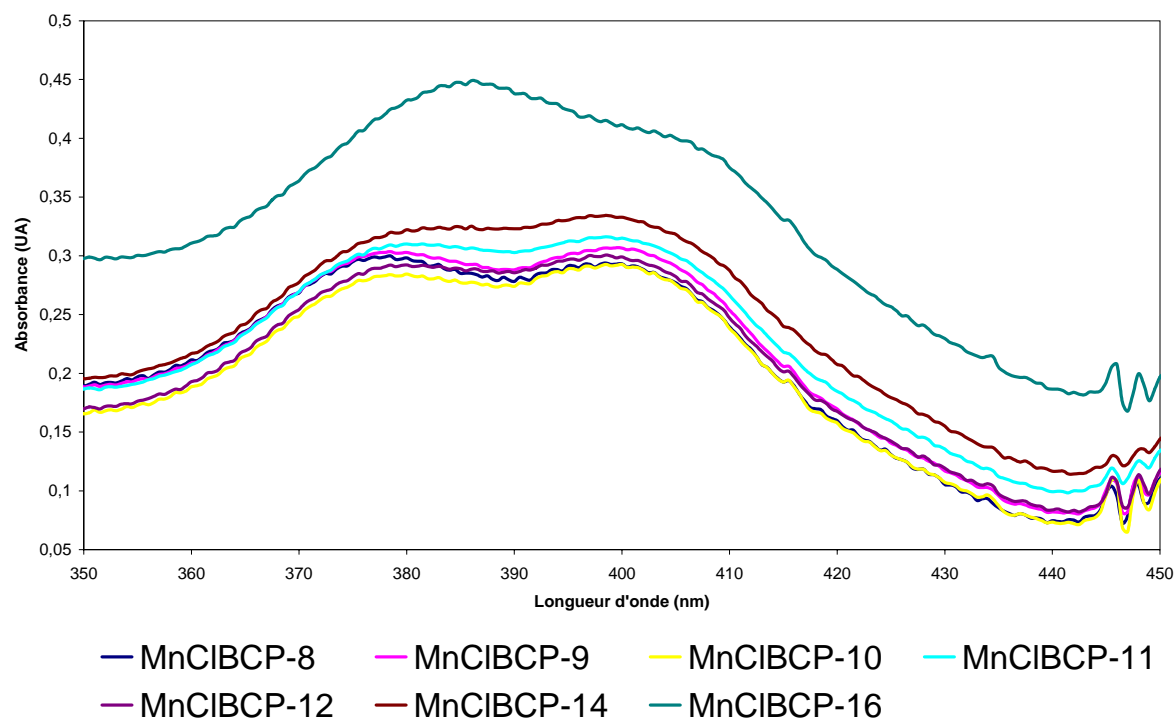


Spectres d'absorption UV-visible du complexe de manganèse(III) BCP-16 dans trois solvants

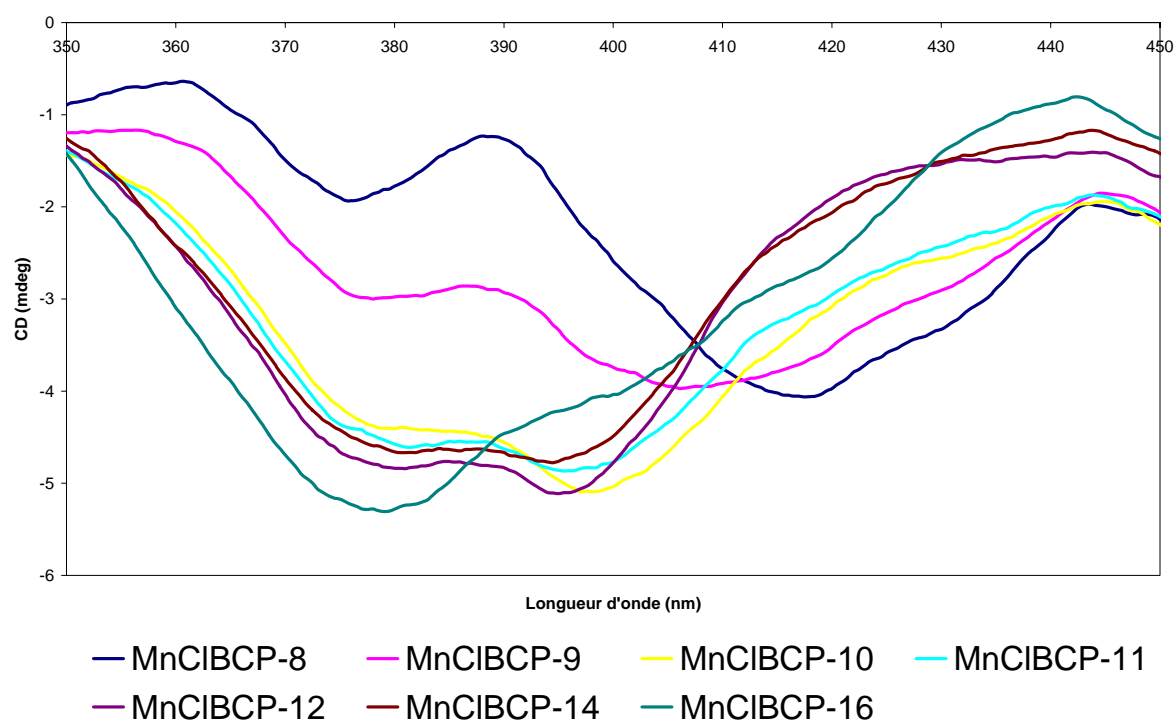


Spectres de dichroïsme circulaire électronique du complexe de manganèse(III) BCP-16 dans trois solvants

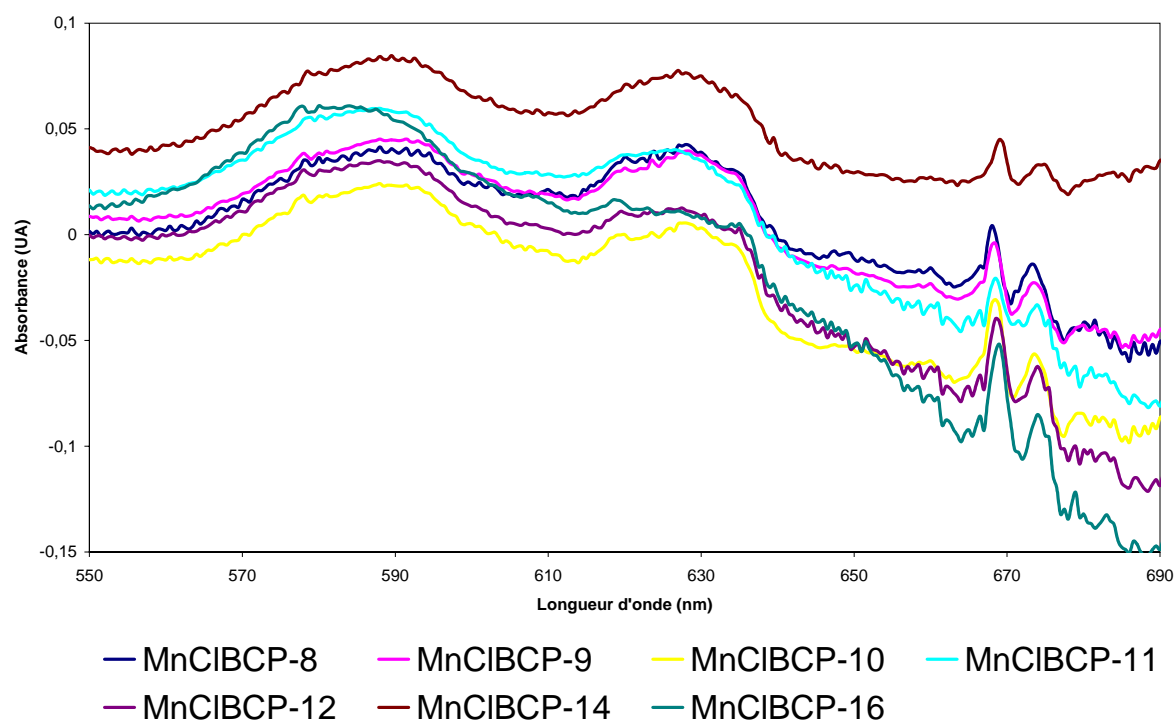
2.2. Spectres d'absorption UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique des complexes de manganèse dans le dichlorométhane, le toluène et l'éthanol : Zoom sur les zones entre 350 et 450 nm et entre 550 et 690 nm



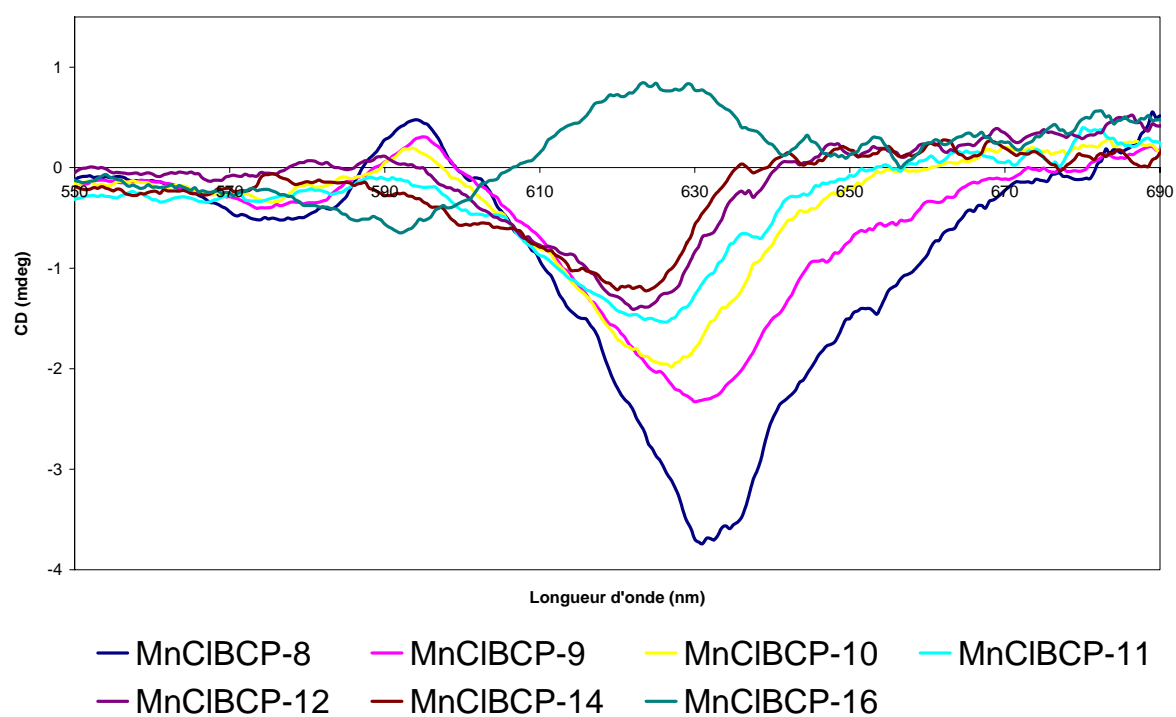
Spectres d'absorption UV-visible de MnClBCP-n dans le dichlorométhane entre 350 et 450 nm



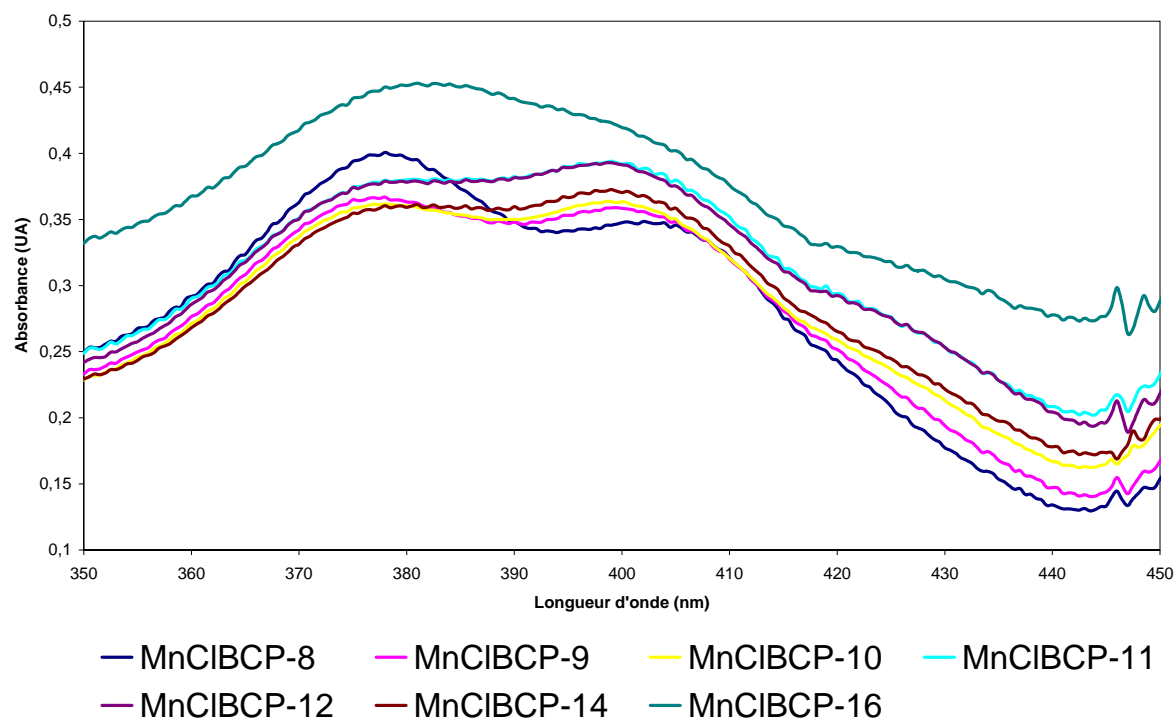
Spectres de dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-n dans le dichlorométhane entre 350 et 750 nm



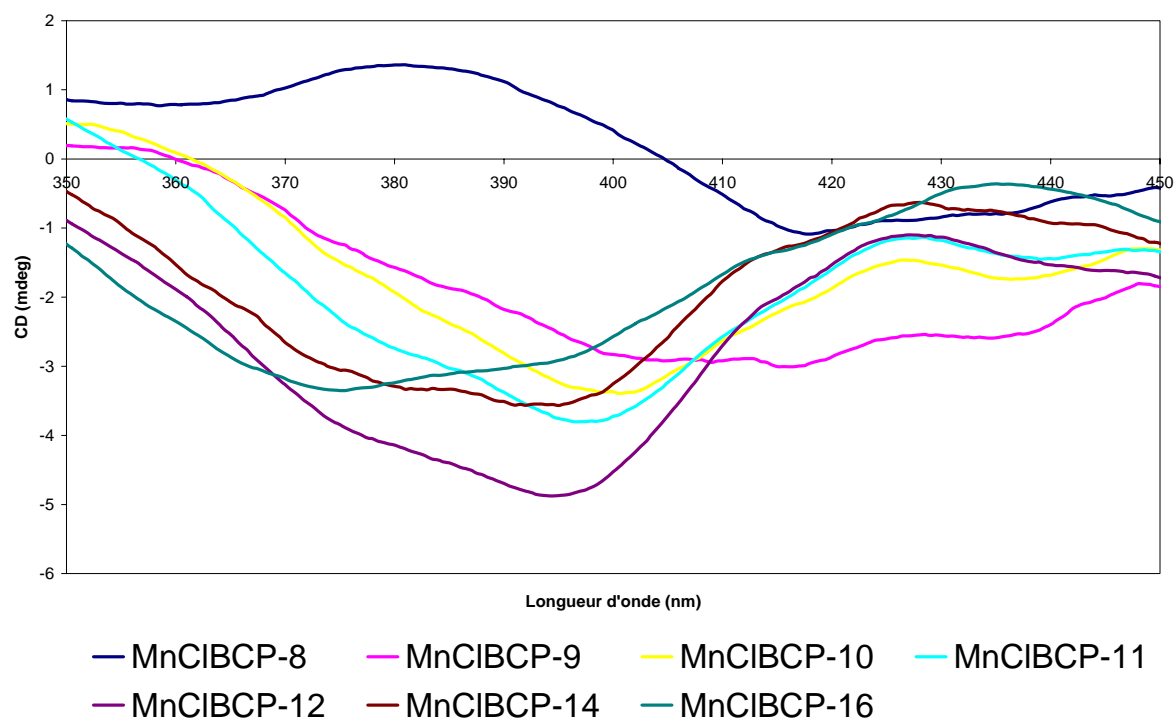
*Spectres d'absorption UV-visible de MnClBCP-n
dans le dichlorométhane entre 550 et 690 nm*



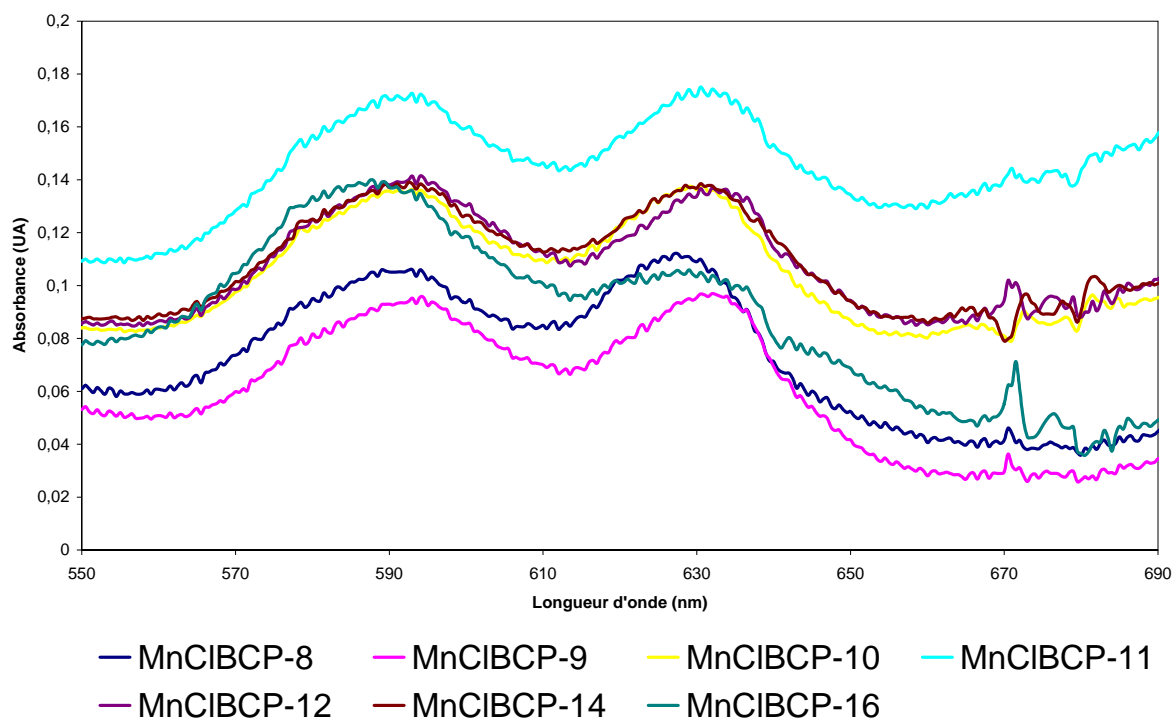
*Spectres de dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-
dans le dichlorométhane entre 550 et 690 nm*



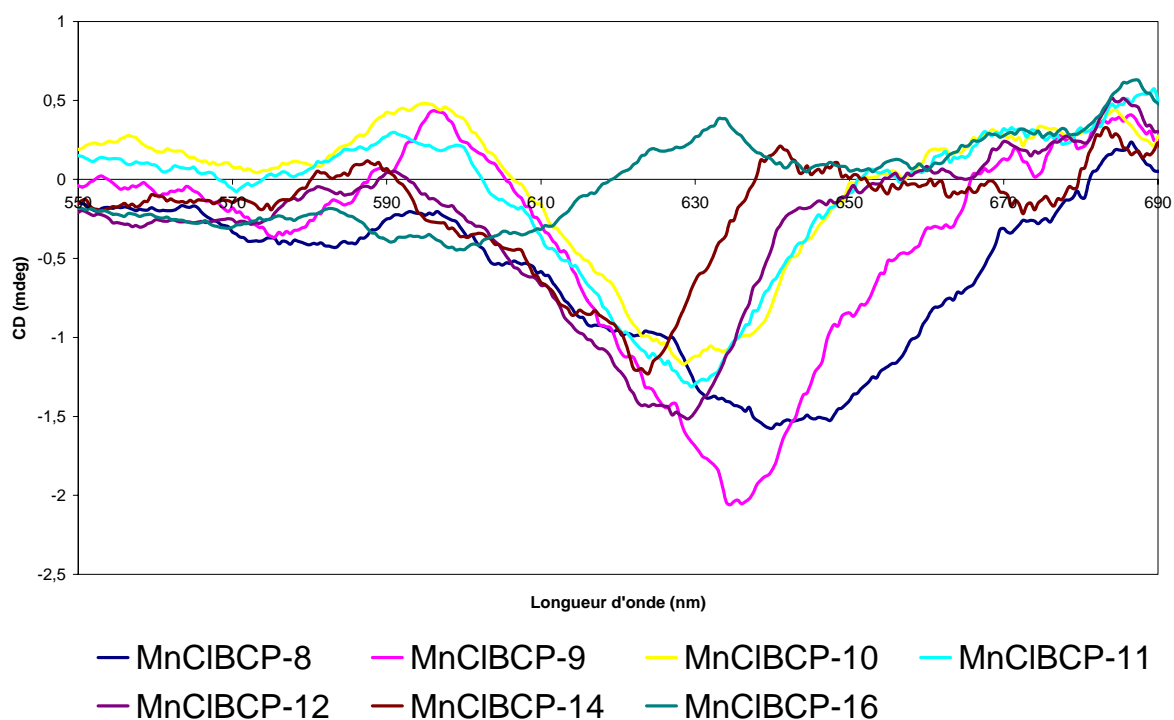
Spectres d'absorption UV-visible de MnClBCP-n dans le toluène entre 350 et 450 nm



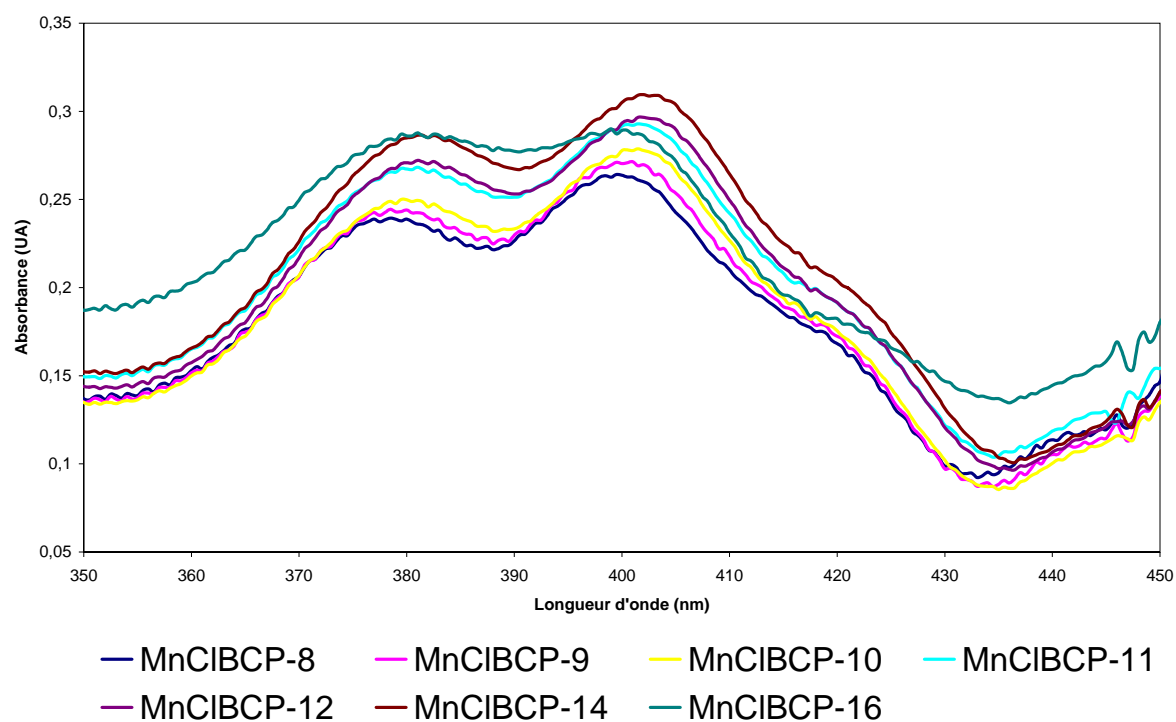
Spectres de dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-n dans toluène entre 350 et 750 nm



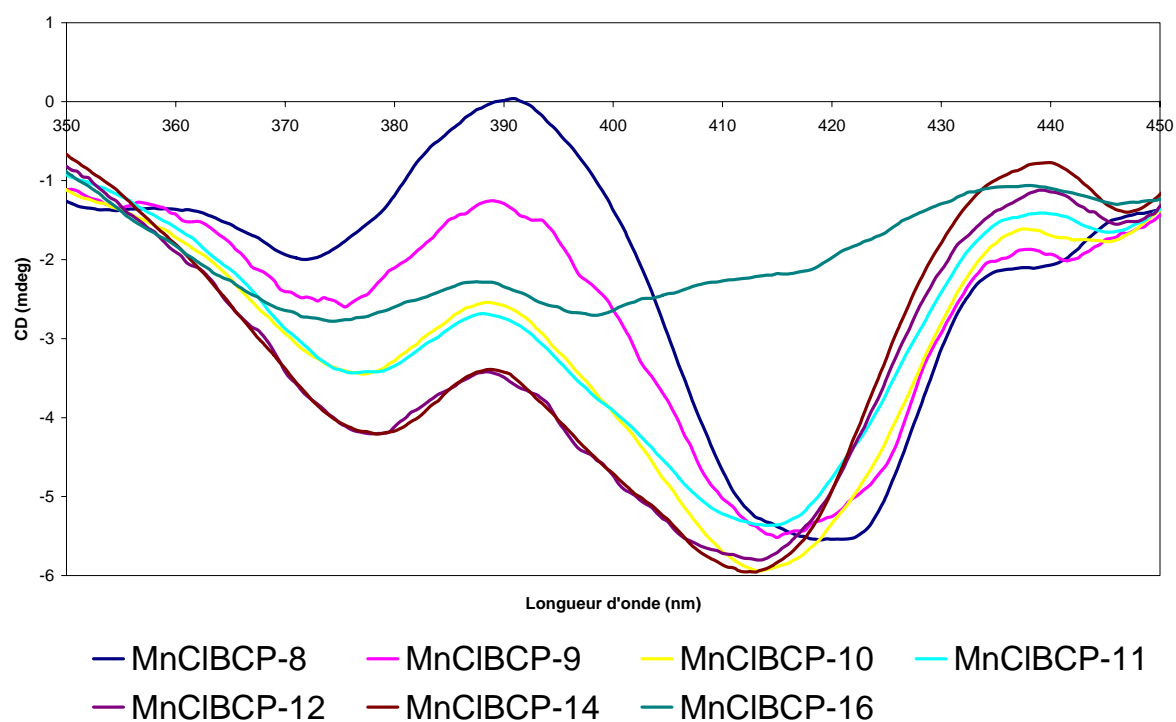
Spectres d'absorption UV-visible de MnClBCP-n dans le toluène entre 550 et 690 nm



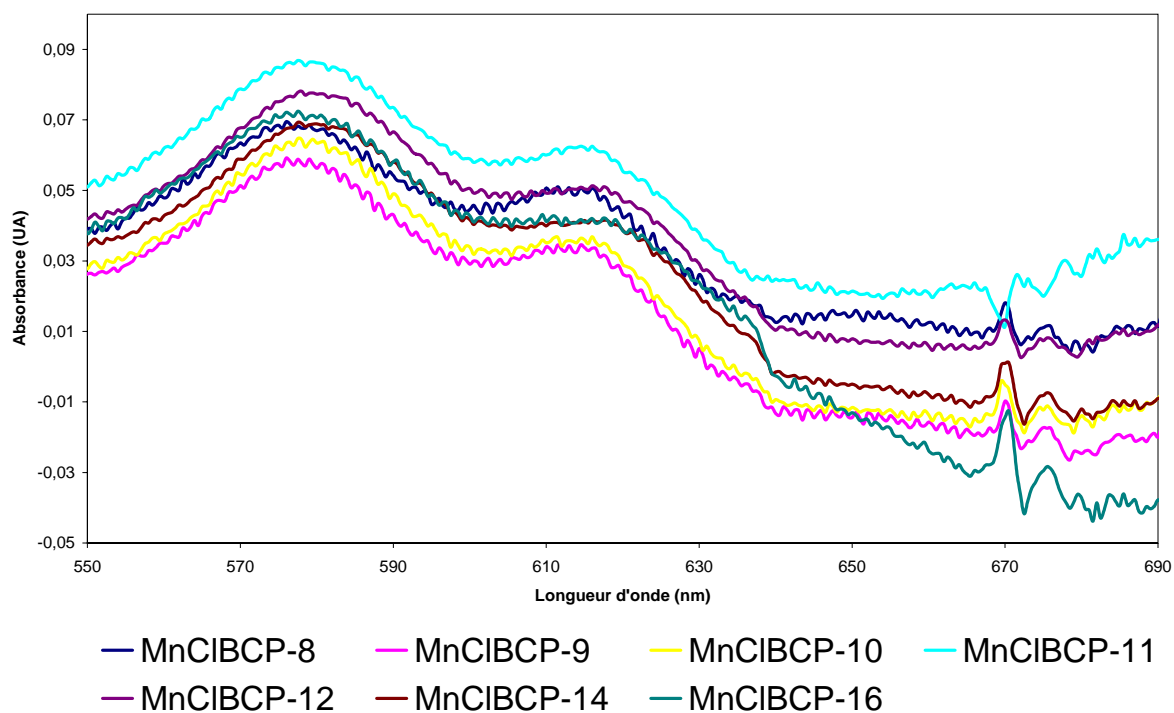
*Spectres de dichroïsme circulaire électronique de MnClBCP-n
 dans toluène entre 550 et 690 nm*



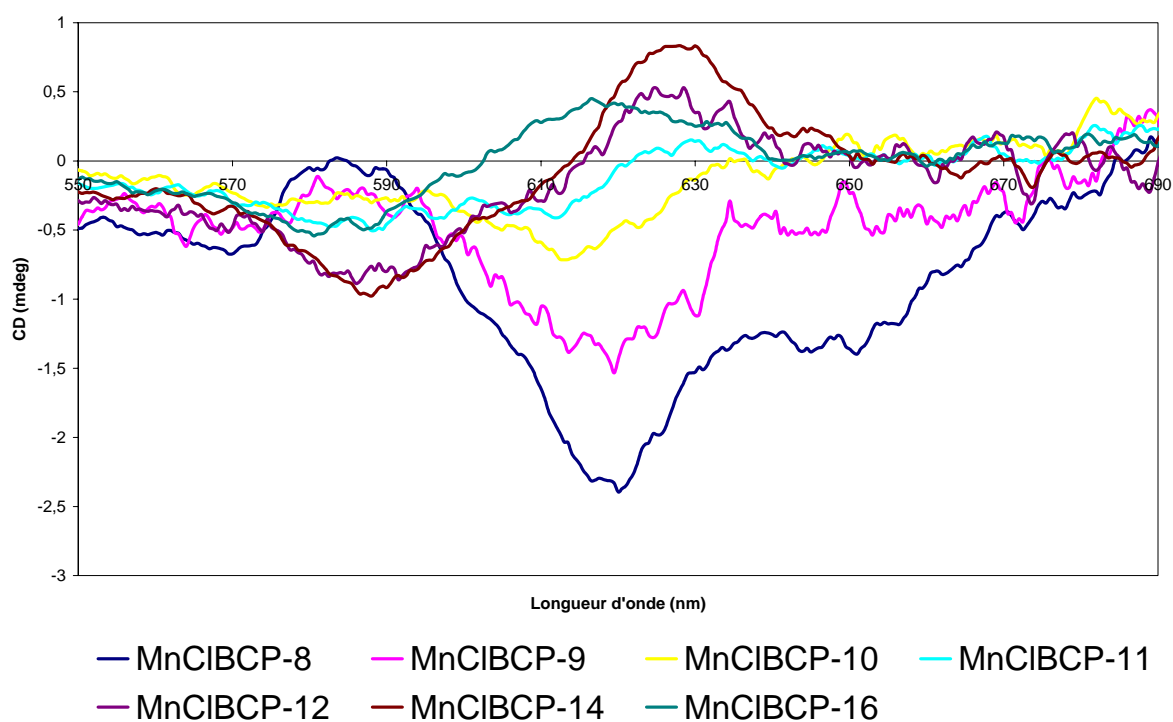
*Spectres d'absorption UV-visible de $[Mn(EtOH)_2BCP-8]Cl$ dans l'éthanol
entre 350 et 450 nm*



*Spectres dichroïsme circulaire électronique de $[Mn(EtOH)_2BCP-8]Cl$
dans l'éthanol entre 350 et 450 nm*



*Spectres d'absorption UV-visible de $[Mn(EtOH)_2BCP-8]Cl$ dans l'éthanol
entre 550 et 690 nm*



*Spectres dichroïsme circulaire électronique de $[Mn(EtOH)_2BCP-8]Cl$
dans l'éthanol entre 550 et 690 nm*

Nous pouvons observer que les spectres dans les deux fenêtres spectrales étudiées ici (350 - 450 nm et 550 - 690 nm) sont peu intenses et présentent un moins bon rapport signal / bruit que les spectres entre 430 et 530 nm présentés au chapitre VI. Nous n'avons pas choisi d'augmenter la concentration des échantillons car cela aurait certes eu pour effet d'améliorer le rapport signal sur bruit mais cela aurait aussi saturé le détecteur dans la zone d'absorption maximale (430 - 530 nm).

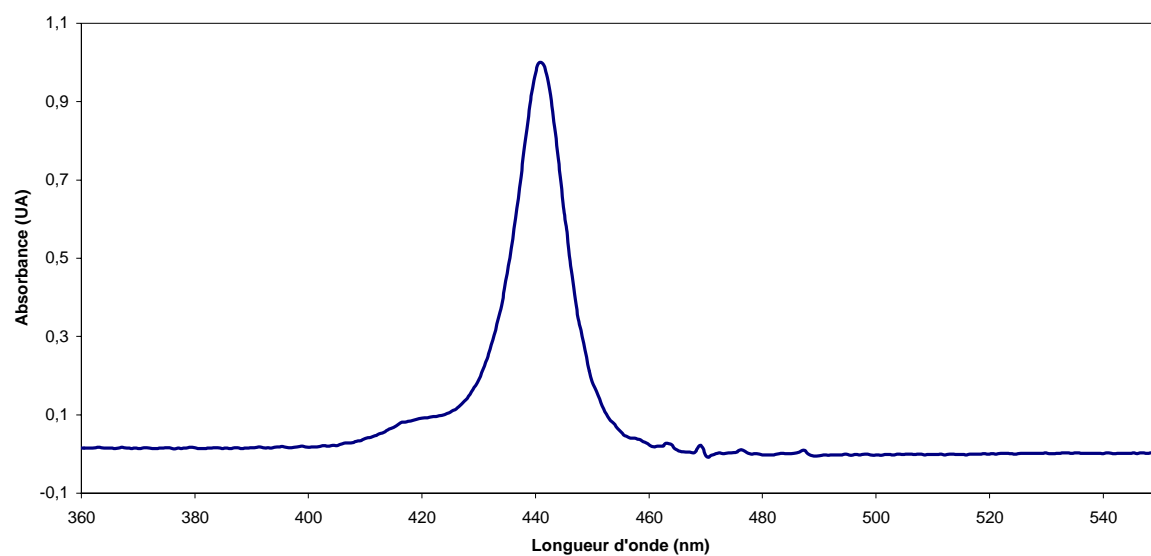
Nous pouvons observer sur les spectres ECD dans les trois solvants, une contribution vers 620-630 nm qui correspond à la bande Q à la même longueur d'onde dans le spectre d'absorption UV-visible. Pour les porphyrines ayant des brides de 8 à 14 atomes de carbone, cette contribution est négative et devient de moins en moins intense quand n augmente. Pour $n = 16$ atomes de carbones, cette contribution est positive.

Nous pouvons par ailleurs noter que les bandes de transfert de charge entre 350 et 420 nm observées sur le spectre UV-vis donnent lieu à un dichroïsme circulaire relativement intense. Dans cette zone spectrale, l'effet Cotton négatif observé augmente légèrement quand la longueur des brides augmente.

En conclusion, il est possible que les transitions électroniques situées dans les deux zones spectrales mises en avant ici puissent apporter des informations intéressantes pour l'étude des porphyrines mais nous ne disposons pas à ce jour de suffisamment d'éléments pour pouvoir interpréter les spectres observés, c'est pourquoi nous nous limiterons à la zone d'absorption maximale entre 430 et 530 nm. Les résultats sont présentés au chapitre VI.

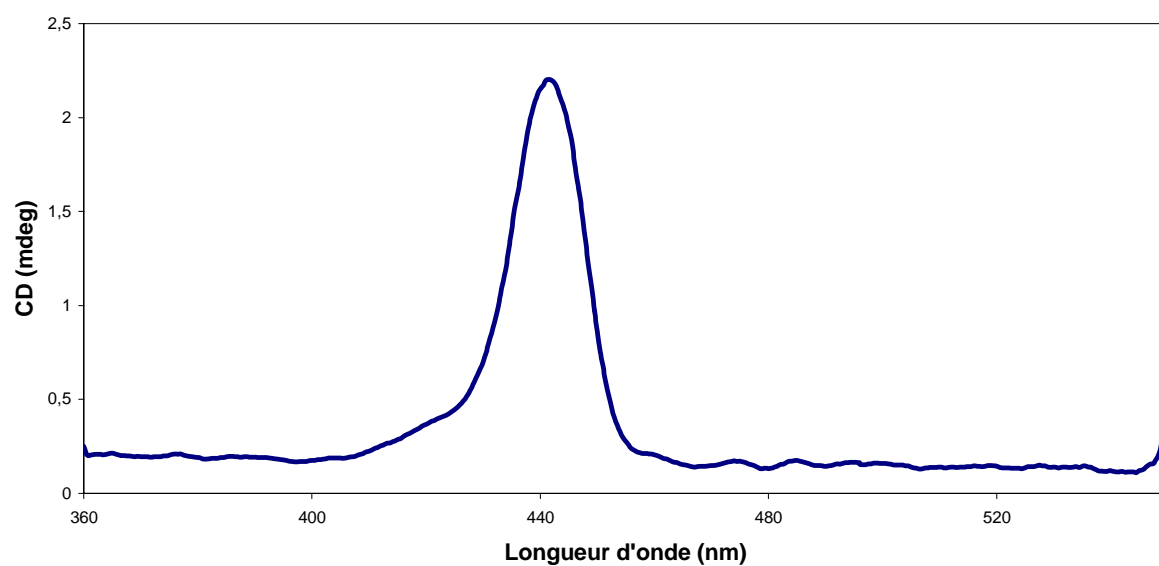
3. Spectres d'absorption UV-visible et de dichroïsme circulaire de Mn(II)BCP- n ($n= 8$ à 16)

Nous avons procédé à la réduction de MnClBCP- n en solution dans le toluène en utilisant l'acétylacétonate de chrome(II). Les spectres des mélanges réactionnels après quelques minutes d'agitation sont présentés ci-après. La caractérisation par spectroscopie UV-visible permet de vérifier que la réduction est bien totale.



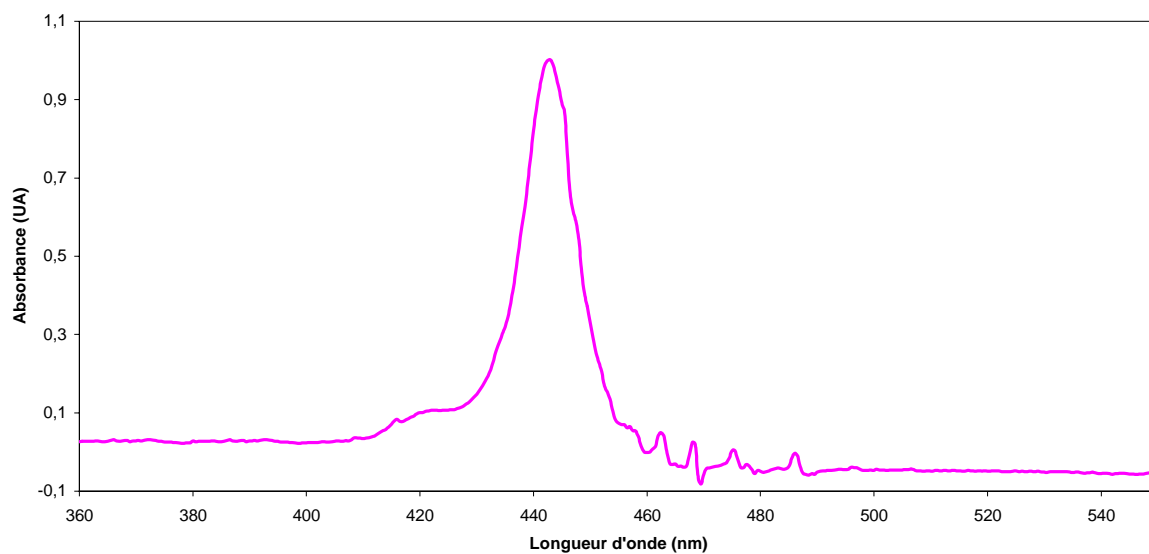
— Mn(II)BCP-8

Spectre d'absorption UV-vis de Mn(II)BCP-8 dans le toluène



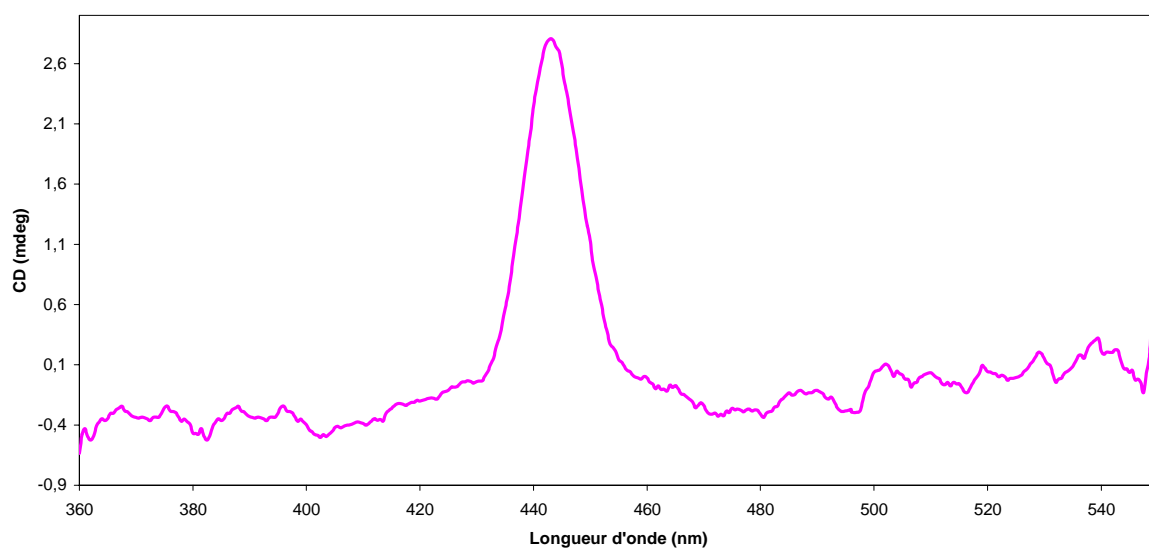
— Mn(II)BCP-8

Spectre de dichroïsme circulaire électronique de Mn(II)BCP-8 dans le toluène



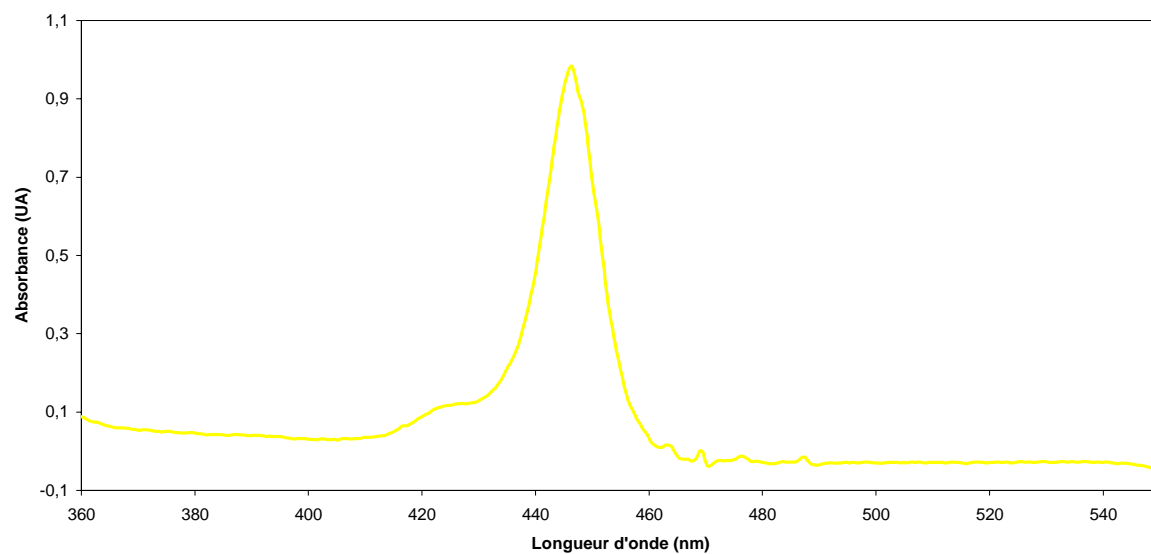
— Mn(II)BCP-9

Spectre d'absorption UV-vis de Mn(II)BCP-9 dans le toluène



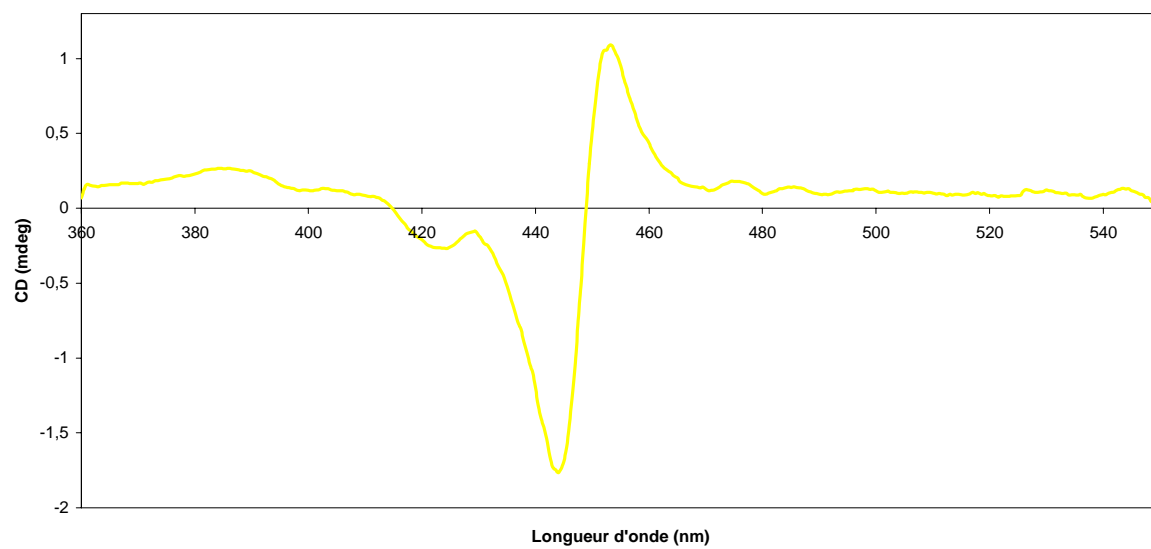
— Mn(II)BCP-9

Spectre de dichroïsme circulaire électronique de Mn(II)BCP-9 dans le toluène



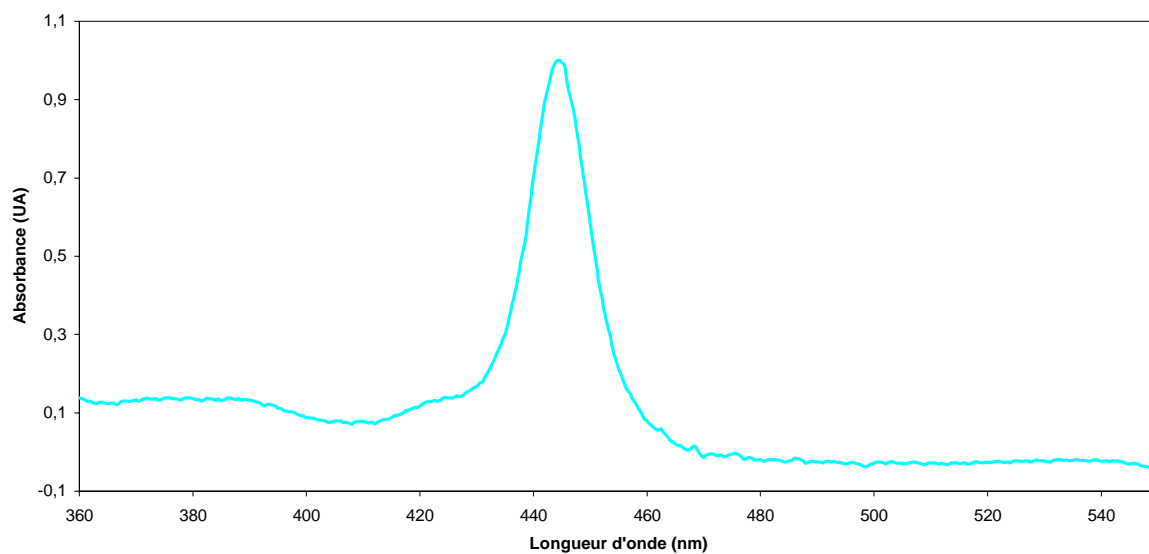
— Mn(II)BCP-10

Spectre d'absorption UV-vis de Mn(II)BCP-10 dans le toluène



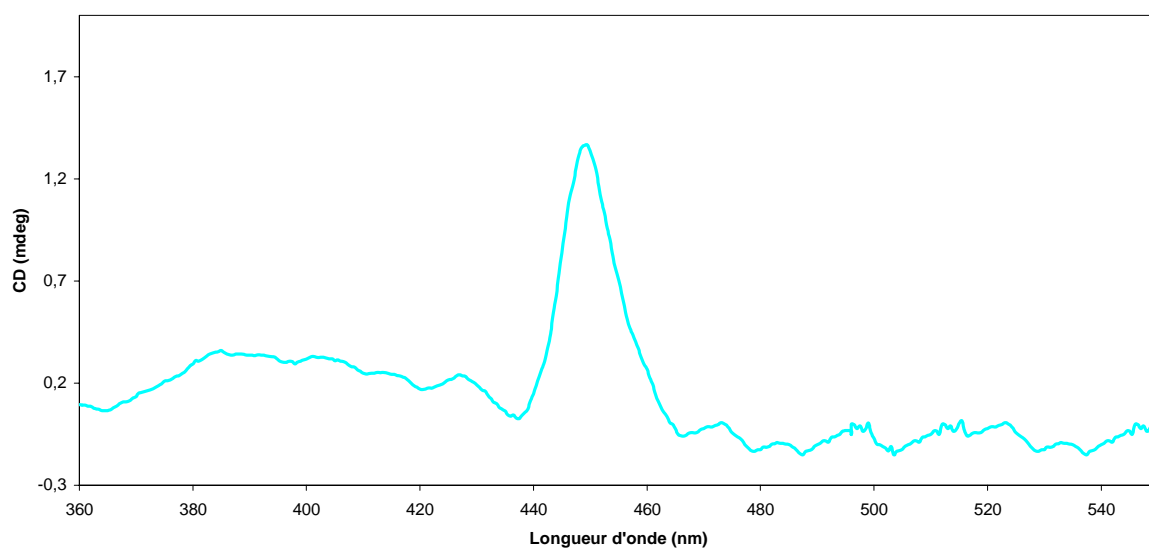
— Mn(II)BCP-10

Spectre de dichroïsme circulaire électronique de Mn(II)BCP-10 dans le toluène



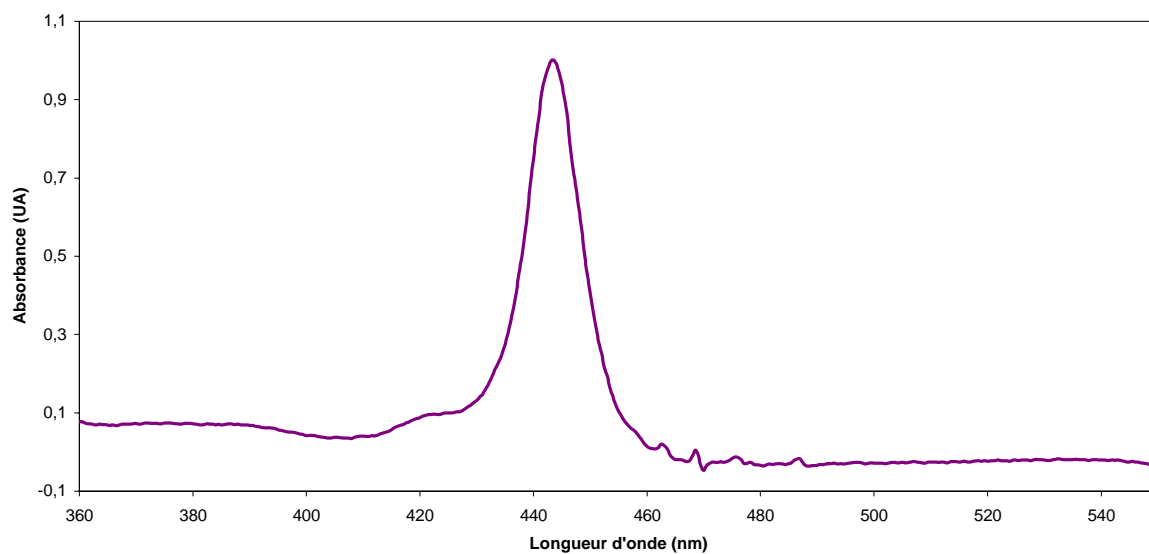
— Mn(II)BCP-11

Spectre d'absorption UV-vis de Mn(II)BCP-11 dans le toluène



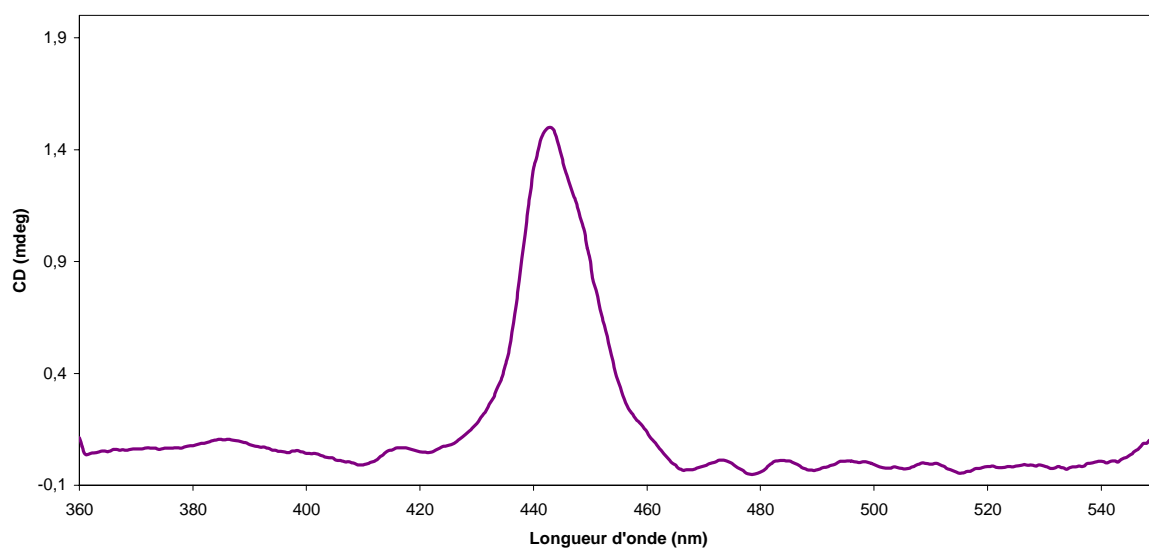
— Mn(II)BCP-11

Spectre de dichroïsme circulaire électronique de Mn(II)BCP-11 dans le toluène



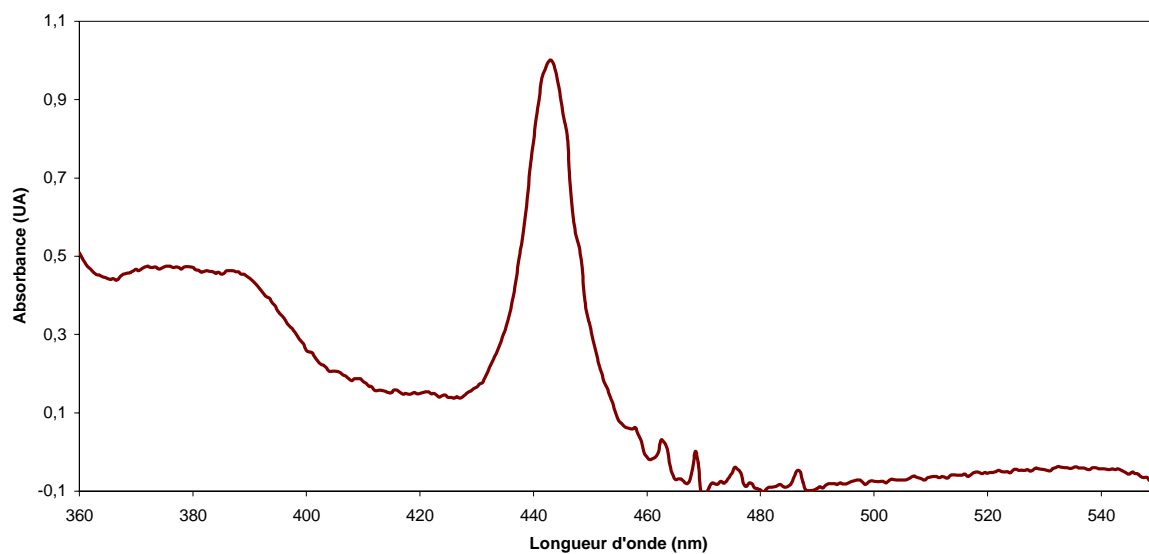
— Mn(II)BCP-12

Spectre d'absorption UV-vis de Mn(II)BCP-12 dans le toluène



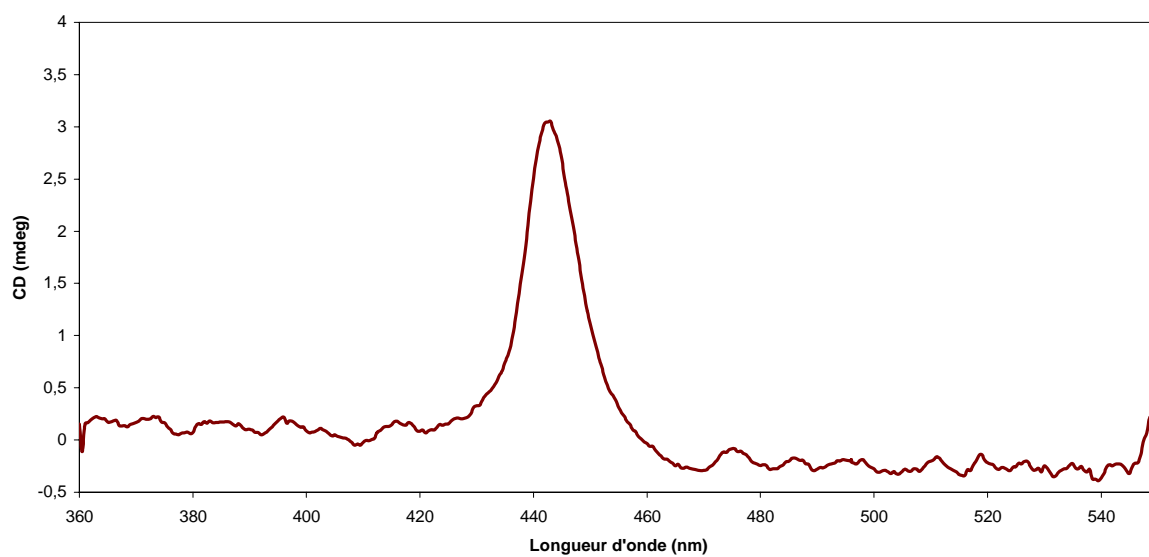
— Mn(II)BCP-12

Spectre de dichroïsme circulaire électronique de Mn(II)BCP-12 dans le toluène



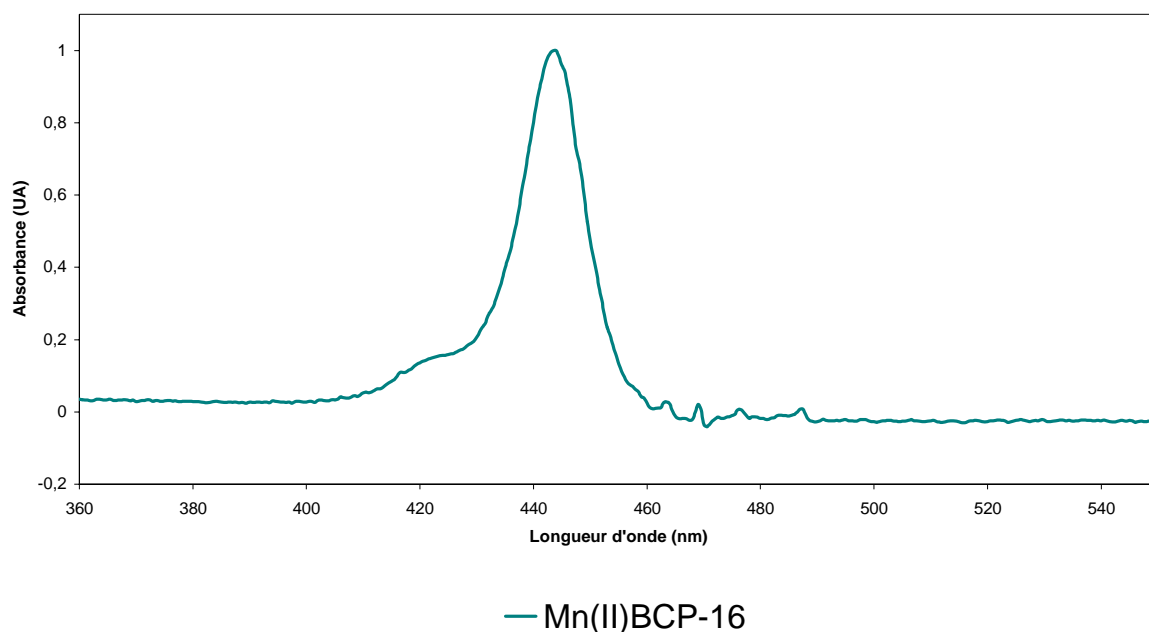
— Mn(II)BCP-14

Spectre d'absorption UV-vis de Mn(II)BCP-14 dans le toluène



— Mn(II)BCP-14

Spectre de dichroïsme circulaire électronique de Mn(II)BCP-14 dans le toluène



Spectre d'absorption UV-vis de Mn(II)BCP-16 dans le toluène

Malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir un spectre ECD de qualité de Mn(II)BCP-16. Pendant le temps nécessaire à l'acquisition, le complexe s'est à chaque fois réoxydé. Nous ne pouvons pas expliquer pour quelle raison, ce complexe s'est révélé plus sensible à l'oxydation que les autres complexes de manganèse de la même série.

Nous pouvons observer que les spectres des complexes de manganèse(II) avec les brides à 8, 9, 11, 12 et 14 carbones en solution dans le toluène présentent tous un effet Cotton positif dans la région de Soret. Comme nous l'avons exposé précédemment nous associons cet effet Cotton à la présence de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

Le complexe Mn(II)BCP-10 présente en revanche un spectre ECD avec une composante négative vers 442 nm et une composante positive vers 452 nm. Nous pensons donc qu'il existe sous la forme d'un mélange des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$. Le complexe Mn(II)BCP-10 présente par conséquent une certaine singularité par rapport au reste de la série des complexes de Mn(II) mais nous ne pouvons pas à ce jour expliquer pourquoi.

Nous avons fait remarquer aux chapitre V et VI que les complexes de manganèse(III) avec les brides comportant 8 à 11 atomes de carbones existaient vraisemblablement sous la forme

d'un mélange des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$. Pour $n = 12$ et $n = 14$, le ECD indique que seul l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ est stable en solution.

Il semble donc que la réduction du manganèse au sein de la porphyrine ait modifié fortement la stabilité relative des atropoisomères en solution pour plusieurs des chiroporphyrines de manganèse ($n = 8, 9, 11, 12$ et 14) et pas seulement pour la BCP-8 comme nous nous y attendions. Cela est surtout remarquable pour les complexes de manganèse BCP-12 et BCP-14 pour lesquels nous observons une conversion totale de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta$ (pour les complexes de Mn(III)) en atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (pour les complexes de Mn(II)).

Dans le cas particulier de la BCP-10, le spectre ECD présente une forme différente pour le complexe de Mn(II) de celle qu'il avait pour le complexe Mn(III). Cela nous laisse penser que l'équilibre atropoisomérique a aussi été modifié, même si dans les deux cas, nous retrouvons un mélange des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta$.

En conclusion, les expériences réalisées montrent que le degré d'oxydation du métal central a une grande influence sur la stabilité relative des chiroporphyrines de manganèse.

RÉFÉRENCES

¹ Suslick, K. S. ; Wastson, R.A. *New. J. Chem.* **1991**, *16*, 633-642.

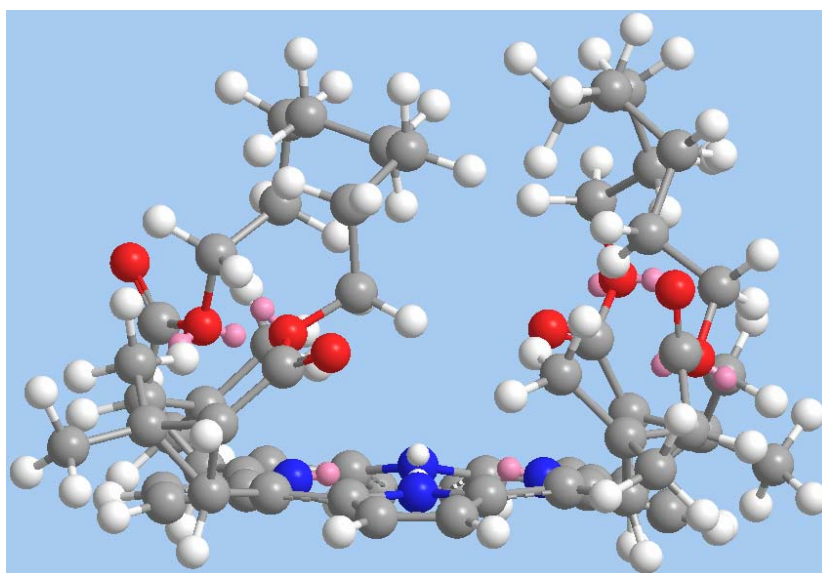
² Paulat, F. ; Praneeth, V. K. K. ; Näther, C. ; Lehnert, N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2835-2856.

³ Humphrey, J. ; Kuciauskas, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3902-3903.

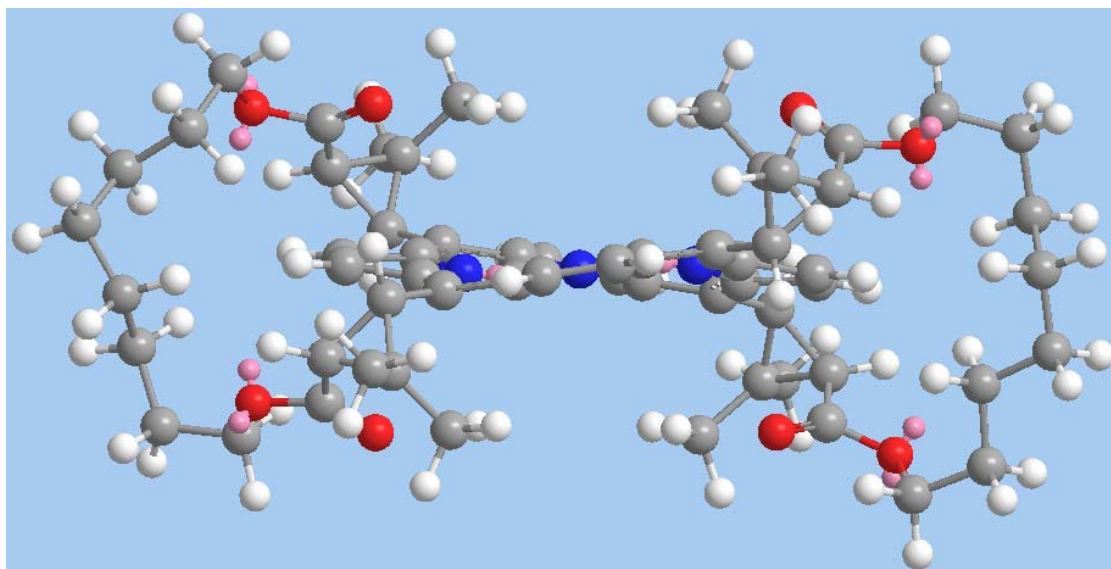
Annexe 5 : Géométries optimisées de H₂BCP-8 et données cristallographiques de NiBCP-9'

1. Géométries optimisées

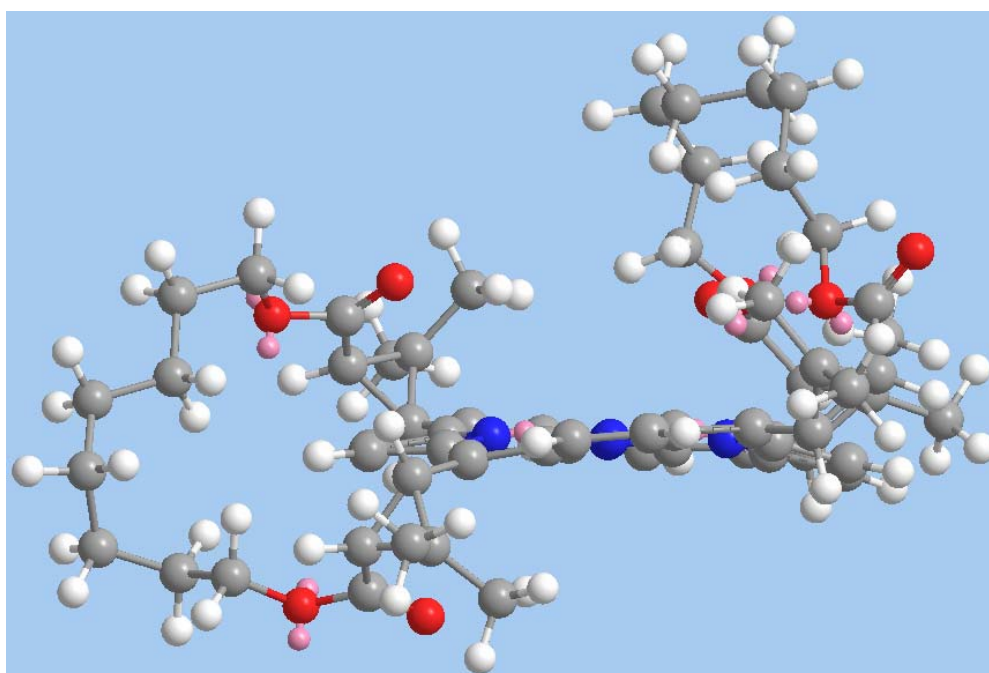
Les géométries des atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\beta\alpha$, $\alpha\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\beta$ de H₂BCP-8 ont été optimisées à l'aide du logiciel Chem3D Pro version 10 de CambridgeSoft par minimisation de l'énergie en calcul MM2. Ce travail a été effectué par le Dr Mike Robitzer, en contrat pendant quelques semaines dans notre laboratoire. Les structures optimisées sont présentées ci-après. Sur ces structures, les carbones sont représentés en gris, les oxygènes en rouge (avec leurs doublets libres en rose), les azotes en bleu, les hydrogènes en blanc.



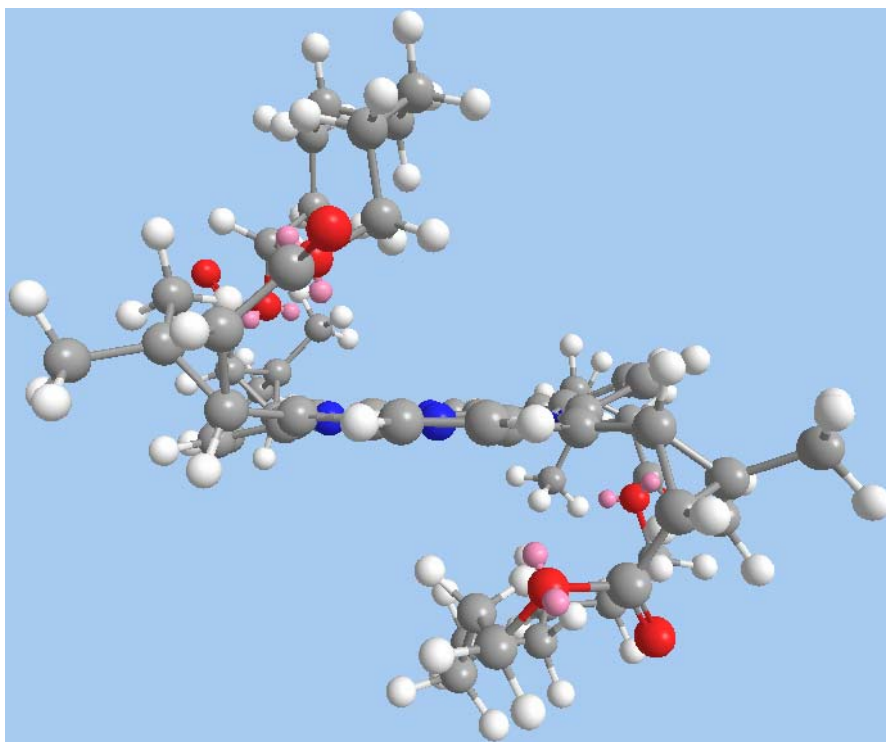
Géométrie optimisée de $\alpha\alpha\alpha$ -H₂BCP-8



Géométrie optimisée de $\alpha\beta\alpha$ -H₂BCP-8

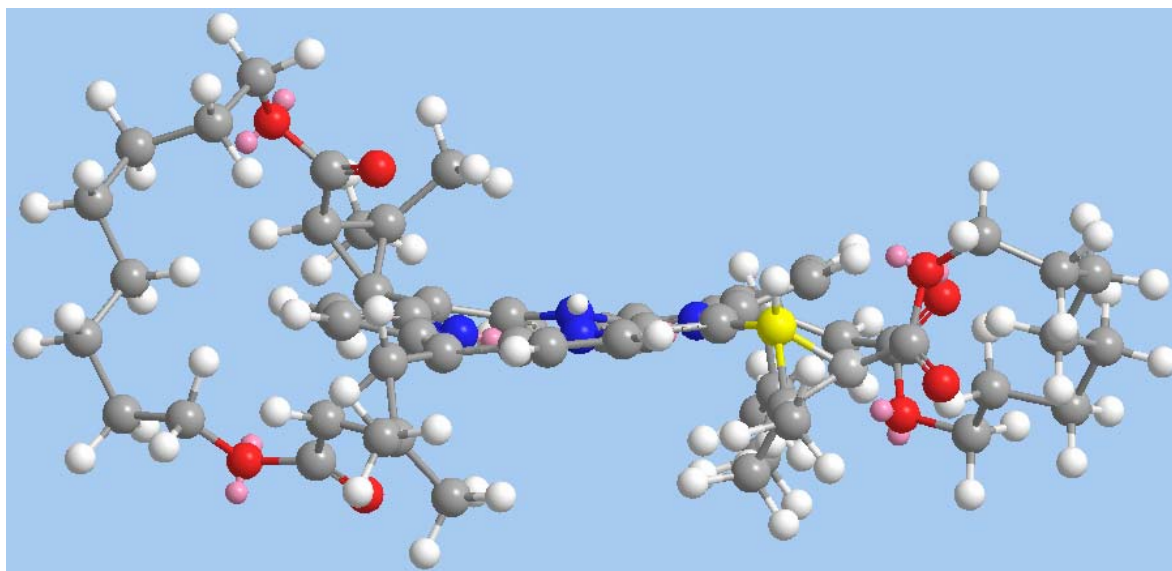


Géométrie optimisée de $\alpha\alpha\beta$ -H₂BCP-8



Géométrie optimisée de $\alpha\alpha\beta\beta'$ -H₂BCP-8

Les géométries des atropoisomères épimérisés ont également pu être optimisées de la même façon. La structure de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha'$ est présentée au chapitre II et celle de l'atropoisomère $\alpha\beta\alpha\beta'$ figure ci-après. Le carbone C³ épimérisé figure en jaune.



Géométrie optimisée de $\alpha\beta\alpha\beta'$ -H₂BCP-8

2. Données cristallographiques

Ci-dessous sont présentées les données cristallographiques du complexe de nickel épimérisé NiBCP-9'. Le monocristal a été obtenu par migration lente d'un mélange d'hexane et de cyclohexane dans une solution de porphyrine dans le dichlorométhane.

Table 1. Crystal data and structure refinement for NiBCP-9'

Identification code	NiBCP-9'
Empirical formula	C ₆₃ H ₇₈ Cl ₂ N ₄ Ni O ₈
Formula weight	1148.90
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 13.906(9) Å alpha = 90 deg. b = 17.980(12) Å beta = 90 deg. c = 23.903(14) Å gamma = 90 deg.
Volume, Z	5977(6) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.277 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.471 mm ⁻¹
F(000)	2440
Crystal size	0.40 x 0.08 x 0.04 mm
Theta range for data collection	1.85 to 23.31 deg.
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 15, -7 ≤ k ≤ 20, -25 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	8607
Independent reflections	6741 [R(int) = 0.1074]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6741 / 0 / 703
Goodness-of-fit on F ²	1.141
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.2160, wR2 = 0.5077
R indices (all data)	R1 = 0.2715, wR2 = 0.5396
Absolute structure parameter	0.19(11)
Largest diff. peak and hole	0.976 and -1.217 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for NiBCP-9' U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Occ	x	y	z	U(eq)
Ni(1) 1	0.6754(3)	0.8589(2)	0.6494(2)	0.0116(12)
O(21) 1	1.161(3)	0.888(2)	0.815(2)	0.115(18)
O(22) 1	1.138(3)	0.997(2)	0.7717(16)	0.083(14)
O(41) 1	0.673(4)	1.107(2)	0.537(2)	0.122(19)
O(42) 1	0.710(4)	1.218(2)	0.5800(18)	0.11(2)
O(51) 1	0.4873(17)	0.6305(13)	0.7369(10)	0.024(7)
O(52) 1	0.4152(19)	0.5389(12)	0.6913(11)	0.027(7)
O(71) 1	0.7267(19)	0.7146(14)	0.4725(13)	0.031(8)
O(72) 1	0.715(2)	0.5925(14)	0.4652(11)	0.035(8)
N(1) 1	0.799(3)	0.8310(18)	0.6586(14)	0.039(12)
N(2) 1	0.716(3)	0.9665(14)	0.6740(14)	0.047(12)
N(3) 1	0.5460(18)	0.8894(13)	0.6400(10)	0.004(6)
N(4) 1	0.638(2)	0.7587(14)	0.6275(12)	0.014(8)
C(1) 1	0.842(3)	0.7690(19)	0.634(2)	0.036(13)
C(2) 1	0.958(3)	0.7664(18)	0.6465(18)	0.039(12)
C(3) 1	0.965(3)	0.8291(16)	0.6797(15)	0.020(11)
C(4) 1	0.875(2)	0.8612(16)	0.6891(13)	0.058(16)
C(5) 1	0.862(2)	0.938(2)	0.7120(14)	0.018(9)
C(6) 1	0.799(3)	0.966(3)	0.697(2)	0.28(4)
C(7) 1	0.776(3)	1.053(3)	0.7098(15)	0.030(13)
C(8) 1	0.706(3)	1.0797(19)	0.682(2)	0.035(12)
C(9) 1	0.651(3)	1.0205(19)	0.661(2)	0.042(17)
C(10) 1	0.570(2)	1.0242(17)	0.6325(15)	0.019(9)
C(11) 1	0.513(3)	0.958(2)	0.6324(17)	0.029(11)
C(12) 1	0.415(3)	0.958(3)	0.628(2)	0.061(17)
C(13) 1	0.380(2)	0.8829(16)	0.6376(17)	0.022(11)
C(14) 1	0.462(3)	0.8425(17)	0.6412(17)	0.018(10)
C(15) 1	0.467(3)	0.769(2)	0.6402(15)	0.024(10)
C(16) 1	0.557(3)	0.7259(16)	0.6340(13)	0.014(10)
C(17) 1	0.556(2)	0.6512(17)	0.6116(14)	0.009(8)
C(18) 1	0.646(3)	0.6398(19)	0.5917(16)	0.023(11)
C(19) 1	0.707(3)	0.704(2)	0.6050(17)	0.022(10)
C(20) 1	0.800(2)	0.7151(16)	0.6002(15)	0.009(8)
C(21) 1	0.946(3)	0.964(3)	0.7464(16)	0.036(12)
C(22) 1	0.931(3)	0.983(2)	0.802(3)	0.10(3)
C(23) 1	1.009(3)	0.9206(18)	0.7907(15)	0.05(2)
C(24) 1	0.846(3)	0.947(3)	0.831(2)	0.062(17)
C(25) 1	0.960(2)	1.0533(17)	0.832(2)	0.061(17)
C(26) 1	1.109(5)	0.9298(19)	0.790(2)	0.23(4)
C(27) 1	1.243(3)	1.018(4)	0.770(3)	0.11(3)
C(28) 1	1.242(7)	1.101(4)	0.720(6)	0.31(11)
C(29) 1	1.210(4)	1.140(5)	0.754(3)	0.15(4)
C(30) 1	1.157(10)	1.196(5)	0.705(3)	0.23(7)
C(31) 1	1.133(13)	1.223(5)	0.659(6)	0.35(14)
C(32) 1	1.020(3)	1.2119(19)	0.648(3)	0.11(4)
C(33) 1	0.944(4)	1.222(6)	0.623(5)	0.45(11)
C(34) 1	0.875(4)	1.215(4)	0.6166(19)	0.07(2)
C(35) 1	0.825(4)	1.216(5)	0.560(2)	0.34(7)
C(41) 1	0.520(2)	1.1004(16)	0.6292(13)	0.005(8)
C(42) 1	0.473(4)	1.122(2)	0.570(2)	0.047(14)
C(43) 1	0.547(4)	1.162(2)	0.597(2)	0.057(16)
C(44) 1	0.473(3)	1.0714(18)	0.5205(15)	0.041(14)

C(45)	1	0.383(3)	1.171(3)	0.580(2)	0.10(2)
C(46)	1	0.659(5)	1.162(2)	0.570(2)	0.08(2)
C(51)	1	0.372(2)	0.7263(18)	0.649(2)	0.031(12)
C(52)	1	0.305(3)	0.7366(17)	0.7017(19)	0.028(11)
C(53)	1	0.359(3)	0.655(2)	0.6800(17)	0.033(12)
C(54)	1	0.355(2)	0.7628(18)	0.7547(12)	0.005(8)
C(55)	1	0.212(3)	0.741(2)	0.692(2)	0.045(14)
C(56)	1	0.435(3)	0.6150(18)	0.7069(14)	0.013(9)
C(57)	1	0.485(4)	0.480(4)	0.715(2)	0.085(19)
C(58)	1	0.466(5)	0.417(2)	0.678(3)	0.12(3)
C(59)	1	0.529(3)	0.429(3)	0.613(3)	0.09(2)
C(60)	1	0.560(8)	0.380(6)	0.595(2)	0.82(9)
C(61)	1	0.582(4)	0.384(2)	0.547(4)	0.15(4)
C(62)	1	0.580(4)	0.444(3)	0.498(4)	0.11(4)
C(63)	1	0.621(3)	0.459(3)	0.443(2)	0.06(2)
C(64)	1	0.610(7)	0.522(2)	0.408(3)	0.19(6)
C(65)	1	0.627(3)	0.586(3)	0.434(2)	0.059(16)
C(71)	1	0.861(3)	0.6580(17)	0.5713(16)	0.019(10)
C(72)	1	0.931(2)	0.6838(17)	0.5243(18)	0.019(11)
C(73)	1	0.846(3)	0.6298(17)	0.5119(13)	0.017(10)
C(74)	1	0.917(3)	0.763(3)	0.5041(18)	0.047(16)
C(75)	1	1.021(3)	0.651(2)	0.5202(15)	0.032(12)
C(76)	1	0.745(2)	0.654(2)	0.4753(18)	0.036(12)
C(101)	1	0.758(3)	0.928(4)	0.5154(16)	0.10(2)
Cl(1)	1	0.8593(10)	0.9594(10)	0.5550(6)	0.071(5)
Cl(2)	1	0.7711(19)	0.9402(13)	0.4484(7)	0.127(9)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for NiBCP-9'

Ni(1)-N(3)	1.89(2)
Ni(1)-N(1)	1.81(4)
Ni(1)-N(2)	2.10(3)
Ni(1)-N(4)	1.95(2)
O(21)-C(26)	1.21(7)
O(22)-C(26)	1.33(5)
O(22)-C(27)	1.51(6)
O(41)-C(46)	1.29(6)
O(42)-C(46)	1.26(6)
O(42)-C(35)	1.68(8)
O(51)-C(56)	1.06(4)
O(52)-C(56)	1.45(4)
O(52)-C(57)	1.54(6)
O(71)-C(76)	1.12(4)
O(72)-C(76)	1.20(4)
O(72)-C(65)	1.44(5)
N(1)-C(4)	1.39(5)
N(1)-C(1)	1.39(5)
N(2)-C(6)	1.27(6)
N(2)-C(9)	1.37(5)
N(3)-C(11)	1.33(4)
N(3)-C(14)	1.44(4)
N(4)-C(16)	1.27(4)
N(4)-C(19)	1.48(5)
C(1)-C(20)	1.40(6)
C(1)-C(2)	1.64(6)
C(2)-C(3)	1.38(5)
C(3)-C(4)	1.40(4)
C(4)-C(5)	1.49(5)
C(5)-C(6)	1.08(4)
C(5)-C(21)	1.50(5)

C(6)-C(7)	1.62(7)
C(7)-C(8)	1.27(6)
C(8)-C(9)	1.41(6)
C(9)-C(10)	1.31(6)
C(10)-C(11)	1.43(5)
C(10)-C(41)	1.54(4)
C(11)-C(12)	1.36(5)
C(12)-C(13)	1.45(6)
C(13)-C(14)	1.35(5)
C(14)-C(15)	1.32(5)
C(15)-C(16)	1.49(5)
C(15)-C(51)	1.54(5)
C(16)-C(17)	1.45(5)
C(17)-C(18)	1.35(5)
C(18)-C(19)	1.47(5)
C(19)-C(20)	1.31(5)
C(20)-C(71)	1.50(4)
C(21)-C(22)	1.39(7)
C(21)-C(23)	1.58(5)
C(22)-C(23)	1.58(6)
C(22)-C(24)	1.52(7)
C(22)-C(25)	1.52(5)
C(23)-C(26)	1.41(9)
C(27)-C(28)	1.91(14)
C(28)-C(29)	1.15(10)
C(29)-C(30)	1.71(11)
C(30)-C(31)	1.24(15)
C(31)-C(32)	1.6(2)
C(32)-C(33)	1.24(12)
C(33)-C(34)	0.98(9)
C(34)-C(35)	1.53(8)
C(41)-C(43)	1.39(5)
C(41)-C(42)	1.61(5)
C(42)-C(43)	1.41(6)
C(42)-C(44)	1.49(5)
C(42)-C(45)	1.54(6)
C(43)-C(46)	1.68(9)
C(51)-C(52)	1.57(6)
C(51)-C(53)	1.49(5)
C(52)-C(55)	1.32(6)
C(52)-C(54)	1.52(5)
C(52)-C(53)	1.73(4)
C(53)-C(56)	1.43(5)
C(57)-C(58)	1.44(7)
C(58)-C(59)	1.80(8)
C(59)-C(60)	1.07(6)
C(60)-C(61)	1.19(11)
C(61)-C(62)	1.58(10)
C(62)-C(63)	1.46(9)
C(63)-C(64)	1.43(9)
C(64)-C(65)	1.34(7)
C(71)-C(72)	1.56(5)
C(71)-C(73)	1.52(4)
C(72)-C(75)	1.38(5)
C(72)-C(74)	1.52(6)
C(72)-C(73)	1.55(5)
C(73)-C(76)	1.72(5)
C(101)-Cl(2)	1.63(4)
C(101)-Cl(1)	1.78(5)
N(3)-Ni(1)-N(1)	179.2(14)
N(3)-Ni(1)-N(2)	91.4(12)
N(1)-Ni(1)-N(2)	87.8(13)

N(3)-Ni(1)-N(4)	88.8(11)
N(1)-Ni(1)-N(4)	91.9(13)
N(2)-Ni(1)-N(4)	179.3(13)
C(26)-O(22)-C(27)	122(5)
C(46)-O(42)-C(35)	118(6)
C(56)-O(52)-C(57)	116(3)
C(76)-O(72)-C(65)	118(4)
C(4)-N(1)-C(1)	102(3)
C(4)-N(1)-Ni(1)	133(3)
C(1)-N(1)-Ni(1)	125(3)
C(6)-N(2)-C(9)	135(4)
C(6)-N(2)-Ni(1)	111(3)
C(9)-N(2)-Ni(1)	114(3)
C(11)-N(3)-C(14)	105(3)
C(11)-N(3)-Ni(1)	128(2)
C(14)-N(3)-Ni(1)	126.9(19)
C(16)-N(4)-C(19)	108(3)
C(16)-N(4)-Ni(1)	129(3)
C(19)-N(4)-Ni(1)	122(2)
N(1)-C(1)-C(20)	129(4)
N(1)-C(1)-C(2)	112(4)
C(20)-C(1)-C(2)	120(3)
C(3)-C(2)-C(1)	99(3)
C(4)-C(3)-C(2)	111(3)
N(1)-C(4)-C(3)	116(3)
N(1)-C(4)-C(5)	118(2)
C(3)-C(4)-C(5)	123(4)
C(6)-C(5)-C(21)	132(5)
C(6)-C(5)-C(4)	114(5)
C(21)-C(5)-C(4)	113(3)
C(5)-C(6)-N(2)	152(6)
C(5)-C(6)-C(7)	124(6)
N(2)-C(6)-C(7)	84(2)
C(8)-C(7)-C(6)	115(4)
C(7)-C(8)-C(9)	108(4)
C(8)-C(9)-C(10)	128(4)
C(8)-C(9)-N(2)	95(4)
C(10)-C(9)-N(2)	136(4)
C(9)-C(10)-C(11)	116(3)
C(9)-C(10)-C(41)	118(3)
C(11)-C(10)-C(41)	119(3)
N(3)-C(11)-C(12)	111(4)
N(3)-C(11)-C(10)	125(3)
C(12)-C(11)-C(10)	124(4)
C(11)-C(12)-C(13)	109(4)
C(14)-C(13)-C(12)	103(3)
C(13)-C(14)-C(15)	125(3)
C(13)-C(14)-N(3)	112(3)
C(15)-C(14)-N(3)	123(3)
C(14)-C(15)-C(16)	124(4)
C(14)-C(15)-C(51)	117(3)
C(16)-C(15)-C(51)	119(3)
N(4)-C(16)-C(15)	121(3)
N(4)-C(16)-C(17)	113(3)
C(15)-C(16)-C(17)	121(3)
C(18)-C(17)-C(16)	105(3)
C(17)-C(18)-C(19)	110(3)
C(20)-C(19)-N(4)	125(3)
C(20)-C(19)-C(18)	132(4)
N(4)-C(19)-C(18)	103(3)
C(19)-C(20)-C(71)	120(3)
C(19)-C(20)-C(1)	118(4)
C(71)-C(20)-C(1)	120(3)

C(22)-C(21)-C(5)	119(3)
C(22)-C(21)-C(23)	64(3)
C(5)-C(21)-C(23)	130(4)
C(21)-C(22)-C(23)	64(2)
C(21)-C(22)-C(24)	117(4)
C(23)-C(22)-C(24)	108(4)
C(21)-C(22)-C(25)	128(5)
C(23)-C(22)-C(25)	119(3)
C(24)-C(22)-C(25)	110(4)
C(26)-C(23)-C(22)	127(3)
C(26)-C(23)-C(21)	119(3)
C(22)-C(23)-C(21)	52(3)
O(21)-C(26)-C(23)	120(4)
O(21)-C(26)-O(22)	123(6)
C(23)-C(26)-O(22)	114(5)
C(28)-C(27)-O(22)	102(5)
C(29)-C(28)-C(27)	93(10)
C(28)-C(29)-C(30)	93(9)
C(31)-C(30)-C(29)	161(7)
C(32)-C(31)-C(30)	110(10)
C(33)-C(32)-C(31)	154(9)
C(34)-C(33)-C(32)	154(10)
C(33)-C(34)-C(35)	125(9)
C(34)-C(35)-O(42)	100(4)
C(10)-C(41)-C(43)	127(4)
C(10)-C(41)-C(42)	117(3)
C(43)-C(41)-C(42)	55(3)
C(43)-C(42)-C(44)	133(5)
C(43)-C(42)-C(41)	54(3)
C(44)-C(42)-C(41)	123(3)
C(43)-C(42)-C(45)	103(4)
C(44)-C(42)-C(45)	119(4)
C(41)-C(42)-C(45)	109(4)
C(42)-C(43)-C(41)	70(3)
C(42)-C(43)-C(46)	119(4)
C(41)-C(43)-C(46)	117(4)
O(41)-C(46)-O(42)	130(7)
O(41)-C(46)-C(43)	112(5)
O(42)-C(46)-C(43)	117(5)
C(52)-C(51)-C(15)	124(3)
C(52)-C(51)-C(53)	69(3)
C(15)-C(51)-C(53)	127(3)
C(55)-C(52)-C(51)	117(4)
C(55)-C(52)-C(54)	125(4)
C(51)-C(52)-C(54)	115(3)
C(55)-C(52)-C(53)	116(3)
C(51)-C(52)-C(53)	53(2)
C(54)-C(52)-C(53)	108(3)
C(56)-C(53)-C(52)	128(4)
C(56)-C(53)-C(51)	124(3)
C(52)-C(53)-C(51)	58(2)
O(51)-C(56)-C(53)	133(3)
O(51)-C(56)-O(52)	124(3)
C(53)-C(56)-O(52)	103(3)
O(52)-C(57)-C(58)	102(4)
C(57)-C(58)-C(59)	110(5)
C(60)-C(59)-C(58)	118(8)
C(61)-C(60)-C(59)	117(10)
C(60)-C(61)-C(62)	139(6)
C(63)-C(62)-C(61)	142(5)
C(64)-C(63)-C(62)	129(5)
C(63)-C(64)-C(65)	113(6)
C(64)-C(65)-O(72)	117(6)

C(20)-C(71)-C(72)	119(3)
C(20)-C(71)-C(73)	125(3)
C(72)-C(71)-C(73)	61(3)
C(75)-C(72)-C(74)	120(3)
C(75)-C(72)-C(73)	114(3)
C(74)-C(72)-C(73)	115(3)
C(75)-C(72)-C(71)	119(3)
C(74)-C(72)-C(71)	115(3)
C(73)-C(72)-C(71)	58.5(19)
C(72)-C(73)-C(71)	61(2)
C(72)-C(73)-C(76)	124(3)
C(71)-C(73)-C(76)	120(3)
O(71)-C(76)-O(72)	144(5)
O(71)-C(76)-C(73)	117(3)
O(72)-C(76)-C(73)	99(3)
Cl(2)-C(101)-Cl(1)	113(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for NiBCP-9'

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	0.000(2)	0.000(2)	0.035(3)	-0.001(2)	-0.005(2)	0.0026(17)
O(21)	0.11(4)	0.09(3)	0.15(4)	0.02(3)	-0.06(3)	0.06(3)
O(22)	0.07(3)	0.11(3)	0.07(3)	-0.02(2)	-0.06(2)	0.03(2)
O(41)	0.15(5)	0.08(3)	0.13(4)	0.08(3)	-0.06(4)	-0.02(3)
O(42)	0.17(5)	0.06(3)	0.09(3)	0.08(3)	-0.06(3)	-0.07(3)
O(51)	0.013(15)	0.029(15)	0.028(17)	-0.001(13)	-0.035(13)	-0.015(12)
O(52)	0.043(19)	0.007(13)	0.032(17)	0.006(12)	-0.002(14)	-0.005(11)
O(71)	0.024(17)	0.000(14)	0.07(2)	0.004(14)	0.035(16)	-0.025(12)
O(72)	0.034(18)	0.029(16)	0.041(19)	0.010(14)	-0.013(14)	-0.047(14)
N(1)	0.07(3)	0.03(2)	0.01(2)	0.043(17)	-0.041(19)	-0.05(2)
N(2)	0.08(3)	0.000(14)	0.06(2)	0.026(15)	0.09(2)	0.056(17)
N(3)	0.000(15)	0.012(13)	0.000(15)	0.008(12)	-0.015(12)	0.039(11)
N(4)	0.000(16)	0.000(14)	0.04(2)	0.024(13)	-0.038(14)	-0.024(12)
C(1)	0.05(3)	0.000(19)	0.06(3)	-0.01(2)	0.03(3)	0.02(2)
C(2)	0.03(3)	0.005(18)	0.08(3)	0.04(2)	0.02(2)	-0.032(17)
C(3)	0.03(3)	0.000(18)	0.03(2)	0.021(16)	0.02(2)	-0.057(18)
C(4)	0.06(2)	0.05(2)	0.06(3)	0.07(2)	0.07(2)	0.16(2)
C(5)	0.00(2)	0.05(2)	0.01(2)	0.032(19)	-0.001(16)	0.012(18)
C(6)	0.14(4)	0.23(5)	0.46(7)	0.35(5)	-0.03(4)	0.21(4)
C(7)	0.00(2)	0.09(4)	0.00(2)	-0.01(2)	0.017(17)	-0.01(2)
C(8)	0.02(3)	0.000(19)	0.08(4)	0.01(2)	0.00(2)	-0.011(16)
C(9)	0.02(3)	0.000(19)	0.11(5)	0.03(3)	0.05(3)	-0.005(16)
C(10)	0.000(19)	0.000(17)	0.06(3)	0.000(16)	-0.031(17)	0.001(13)
C(11)	0.00(2)	0.06(3)	0.03(3)	0.00(2)	-0.028(19)	-0.006(18)
C(12)	0.00(3)	0.10(4)	0.09(4)	0.01(3)	-0.01(2)	0.05(3)
C(13)	0.01(2)	0.002(17)	0.06(3)	0.010(18)	0.06(2)	0.000(13)
C(14)	0.02(2)	0.000(18)	0.03(3)	0.021(18)	-0.03(2)	-0.004(16)
C(15)	0.02(2)	0.05(3)	0.00(2)	0.02(2)	-0.011(17)	0.001(19)
C(16)	0.03(2)	0.005(16)	0.00(2)	0.024(15)	-0.027(18)	0.051(17)
C(17)	0.000(18)	0.000(17)	0.03(2)	0.014(16)	-0.026(16)	0.036(14)
C(18)	0.03(2)	0.000(17)	0.04(3)	-0.025(19)	0.018(19)	-0.025(17)
C(19)	0.00(2)	0.04(3)	0.02(2)	0.02(2)	-0.022(17)	0.005(17)
C(20)	0.00(2)	0.000(17)	0.03(2)	0.018(15)	0.005(15)	0.012(13)
C(21)	0.00(2)	0.08(3)	0.02(2)	-0.02(2)	0.014(18)	0.05(2)
C(22)	0.00(2)	0.00(2)	0.29(8)	-0.06(3)	0.02(3)	0.033(17)
C(23)	0.12(4)	0.000(19)	0.04(3)	0.028(18)	-0.11(3)	-0.09(3)
C(24)	0.00(3)	0.14(5)	0.05(4)	0.00(3)	0.01(2)	0.01(3)
C(25)	0.00(2)	0.000(17)	0.18(5)	0.01(2)	0.00(2)	-0.037(17)
C(26)	0.47(10)	0.00(2)	0.22(6)	0.00(3)	-0.02(6)	-0.27(5)
C(27)	0.00(3)	0.18(7)	0.16(7)	0.05(6)	-0.01(3)	-0.07(4)
C(28)	0.25(10)	0.08(6)	0.6(2)	-0.14(10)	0.39(15)	-0.11(6)
C(29)	0.04(4)	0.30(11)	0.12(5)	-0.02(6)	0.00(3)	-0.21(6)
C(30)	0.5(2)	0.13(7)	0.02(4)	-0.02(4)	0.09(8)	0.20(10)
C(31)	0.6(3)	0.08(6)	0.32(15)	0.08(8)	0.4(2)	0.22(12)
C(32)	0.01(3)	0.00(2)	0.31(10)	-0.11(4)	0.11(4)	-0.028(17)
C(33)	0.00(4)	0.59(16)	0.8(3)	-0.19(16)	0.14(9)	0.16(7)
C(34)	0.04(4)	0.14(6)	0.02(3)	0.00(3)	0.04(3)	0.04(4)
C(35)	0.22(7)	0.70(15)	0.11(5)	0.02(6)	0.02(4)	0.51(10)
C(41)	0.014(19)	0.000(17)	0.002(18)	0.016(14)	-0.038(15)	-0.012(14)
C(42)	0.10(4)	0.00(2)	0.05(3)	0.00(2)	-0.03(3)	0.00(2)
C(43)	0.09(4)	0.00(2)	0.08(4)	-0.01(2)	0.01(3)	-0.04(2)
C(44)	0.11(4)	0.000(18)	0.01(2)	0.008(17)	-0.07(2)	-0.03(2)
C(45)	0.00(3)	0.18(6)	0.11(5)	0.07(4)	0.03(3)	0.05(3)

C(46)	0.18(7)	0.02(2)	0.05(4)	-0.01(2)	-0.03(4)	-0.06(3)
C(51)	0.00(2)	0.02(2)	0.07(3)	0.03(2)	-0.04(2)	0.032(15)
C(52)	0.00(2)	0.000(18)	0.08(3)	-0.02(2)	0.01(2)	-0.027(15)
C(53)	0.00(2)	0.03(2)	0.07(3)	-0.01(2)	0.043(19)	0.039(18)
C(54)	0.000(19)	0.014(18)	0.000(17)	-0.011(14)	0.000(14)	-0.029(14)
C(55)	0.07(4)	0.01(2)	0.05(3)	-0.02(2)	0.02(3)	-0.05(2)
C(56)	0.02(2)	0.011(19)	0.01(2)	-0.025(16)	0.000(18)	0.034(16)
C(57)	0.07(4)	0.13(6)	0.06(4)	-0.04(4)	-0.02(3)	0.01(4)
C(58)	0.18(6)	0.00(2)	0.18(7)	-0.02(3)	-0.19(6)	0.03(3)
C(59)	0.07(3)	0.08(4)	0.13(6)	0.02(4)	0.09(4)	0.08(3)
C(60)	1.07(16)	1.20(17)	0.20(5)	-0.45(8)	0.10(7)	0.89(15)
C(61)	0.07(5)	0.00(2)	0.37(12)	-0.03(4)	-0.10(6)	0.08(3)
C(62)	0.00(3)	0.08(4)	0.25(12)	-0.07(5)	0.02(5)	-0.03(2)
C(63)	0.00(2)	0.07(4)	0.13(5)	-0.09(4)	0.07(3)	-0.01(2)
C(64)	0.32(14)	0.00(3)	0.25(9)	0.02(4)	0.01(9)	-0.13(6)
C(65)	0.00(3)	0.10(4)	0.07(4)	0.05(3)	0.00(2)	-0.02(2)
C(71)	0.02(2)	0.000(18)	0.03(2)	-0.029(16)	-0.015(18)	0.008(15)
C(72)	0.00(2)	0.000(17)	0.06(3)	0.012(18)	0.05(2)	-0.005(13)
C(73)	0.03(3)	0.000(17)	0.017(19)	-0.020(14)	-0.021(17)	0.034(17)
C(74)	0.01(3)	0.12(5)	0.01(2)	0.02(3)	0.009(19)	0.01(3)
C(75)	0.06(3)	0.02(2)	0.02(2)	-0.018(19)	0.06(2)	0.01(2)
C(76)	0.01(2)	0.00(2)	0.10(3)	-0.02(2)	0.04(2)	-0.049(17)
C(101)	0.06(3)	0.24(7)	0.00(2)	0.06(3)	-0.02(2)	0.06(4)
Cl(1)	0.057(10)	0.113(13)	0.045(9)	0.018(9)	-0.010(7)	-0.008(8)
Cl(2)	0.21(3)	0.133(17)	0.035(9)	0.002(10)	-0.010(12)	0.005(17)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) for NiBCP-9'

Occ	x	y	z	U(eq)
H(2A) 1	1.0048	0.7326	0.6346	0.046
H(3A) 1	1.0226	0.8478	0.6942	0.024
H(7A) 1	0.8112	1.0808	0.7359	0.036
H(8A) 1	0.6936	1.1306	0.6765	0.042
H(12A) 1	0.3763	0.9994	0.6209	0.073
H(13A) 1	0.3161	0.8664	0.6403	0.027
H(17A) 1	0.5039	0.6179	0.6109	0.011
H(18A) 1	0.6658	0.5972	0.5721	0.028
H(21A) 1	0.9842	1.0019	0.7265	0.044
H(23A) 1	0.9872	0.8693	0.7986	0.062
H(24A) 1	0.8331	0.8986	0.8146	0.093
H(24B) 1	0.7896	0.9783	0.8270	0.093
H(24C) 1	0.8603	0.9408	0.8706	0.093
H(25A) 1	1.0175	1.0737	0.8149	0.091
H(25B) 1	0.9731	1.0421	0.8711	0.091
H(25C) 1	0.9084	1.0894	0.8298	0.091
H(27A) 1	1.2667	1.0318	0.8070	0.136
H(27B) 1	1.2825	0.9773	0.7550	0.136
H(28A) 1	1.3066	1.1163	0.7080	0.368
H(28B) 1	1.1996	1.0946	0.6879	0.368
H(29A) 1	1.2598	1.1660	0.7757	0.182
H(29B) 1	1.1643	1.1155	0.7783	0.182
H(30A) 1	1.0913	1.1905	0.7192	0.279
H(30B) 1	1.1779	1.2435	0.7215	0.279
H(31A) 1	1.1485	1.2764	0.6583	0.415
H(31B) 1	1.1694	1.1988	0.6290	0.415
H(32A) 1	1.0188	1.1574	0.6493	0.130
H(32B) 1	0.9973	1.2262	0.6858	0.130
H(33A) 1	0.9448	1.2762	0.6219	0.543
H(33B) 1	0.9660	1.2072	0.5856	0.543
H(34A) 1	0.8424	1.2531	0.6391	0.079
H(34B) 1	0.8580	1.1670	0.6337	0.079
H(35A) 1	0.8401	1.1713	0.5377	0.409
H(35B) 1	0.8425	1.2603	0.5379	0.409
H(41A) 1	0.4789	1.1123	0.6620	0.006
H(43A) 1	0.5263	1.2103	0.6131	0.068
H(44A) 1	0.5353	1.0475	0.5174	0.062
H(44B) 1	0.4601	1.0997	0.4868	0.062
H(44C) 1	0.4237	1.0338	0.5254	0.062
H(45A) 1	0.3561	1.1868	0.5450	0.144
H(45B) 1	0.4014	1.2145	0.6021	0.144
H(45C) 1	0.3358	1.1425	0.6011	0.144
H(51A) 1	0.3334	0.7262	0.6146	0.037
H(53A) 1	0.3134	0.6211	0.6609	0.040
H(54A) 1	0.3283	0.8104	0.7660	0.007
H(54B) 1	0.4232	0.7681	0.7477	0.007
H(54C) 1	0.3447	0.7266	0.7842	0.007
H(55A) 1	0.1888	0.7896	0.7042	0.067
H(55B) 1	0.1789	0.7027	0.7134	0.067
H(55C) 1	0.1994	0.7346	0.6528	0.067
H(57A) 1	0.4703	0.4680	0.7538	0.102
H(57B) 1	0.5519	0.4962	0.7117	0.102
H(58A) 1	0.3969	0.4132	0.6715	0.143
H(58B) 1	0.4873	0.3712	0.6968	0.143

H(59A) 1	0.4838	0.4498	0.5861	0.112
H(59B) 1	0.5801	0.4652	0.6191	0.112
H(60A) 1	0.6185	0.3679	0.6161	0.989
H(60B) 1	0.5154	0.3388	0.5993	0.989
H(61A) 1	0.5457	0.3427	0.5305	0.178
H(61B) 1	0.6487	0.3679	0.5470	0.178
H(62A) 1	0.5112	0.4480	0.4905	0.133
H(62B) 1	0.5966	0.4894	0.5183	0.133
H(63A) 1	0.6910	0.4536	0.4479	0.078
H(63B) 1	0.6017	0.4164	0.4197	0.078
H(64A) 1	0.5441	0.5228	0.3929	0.226
H(64B) 1	0.6539	0.5180	0.3759	0.226
H(65A) 1	0.5734	0.5950	0.4603	0.070
H(65B) 1	0.6251	0.6263	0.4065	0.070
H(71A) 1	0.8892	0.6205	0.5969	0.022
H(73A) 1	0.8666	0.5776	0.5063	0.021
H(74A) 1	0.9592	0.7725	0.4727	0.071
H(74B) 1	0.9316	0.7972	0.5343	0.071
H(74C) 1	0.8506	0.7698	0.4925	0.071
H(75A) 1	1.0535	0.6694	0.4872	0.048
H(75B) 1	1.0132	0.5973	0.5172	0.048
H(75C) 1	1.0582	0.6626	0.5532	0.048
H(10A) 1	0.7483	0.8750	0.5229	0.120
H(10B) 1	0.7009	0.9548	0.5280	0.120

Annexe 6 :

Fonctionnement du spectromètre VCD

Spectres d'absorption infrarouge et de dichroïsme circulaire vibrationnel des chiroporphyrines bridées

L'analyse par spectroscopie infrarouge et spectroscopie de dichroïsme circulaire des chiroporphyrines bridées est détaillée au chapitre VII. Nous présenterons dans cette annexe quelques éléments expliquant le fonctionnement du spectromètre VCD, ainsi que les spectres expérimentaux de H₂BCP-8, H₂BCP-9, ZnBCP-8, NiBCP-8 et MnClBCP-8 entre 950 et 1850 cm⁻¹ et pour certains entre 2750 et 3100 cm⁻¹. Nous présenterons également les spectres calculés de NiBCP-8 et ZnBCP-8 obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1. Fonctionnement du spectromètre VCD

Ci-dessous est détaillé le fonctionnement du spectromètre VCD utilisé par Thierry Buffeteau du laboratoire de physico-chimie moléculaire de l'université de Bordeaux 1. La figure 1 montre le schéma du montage optique.

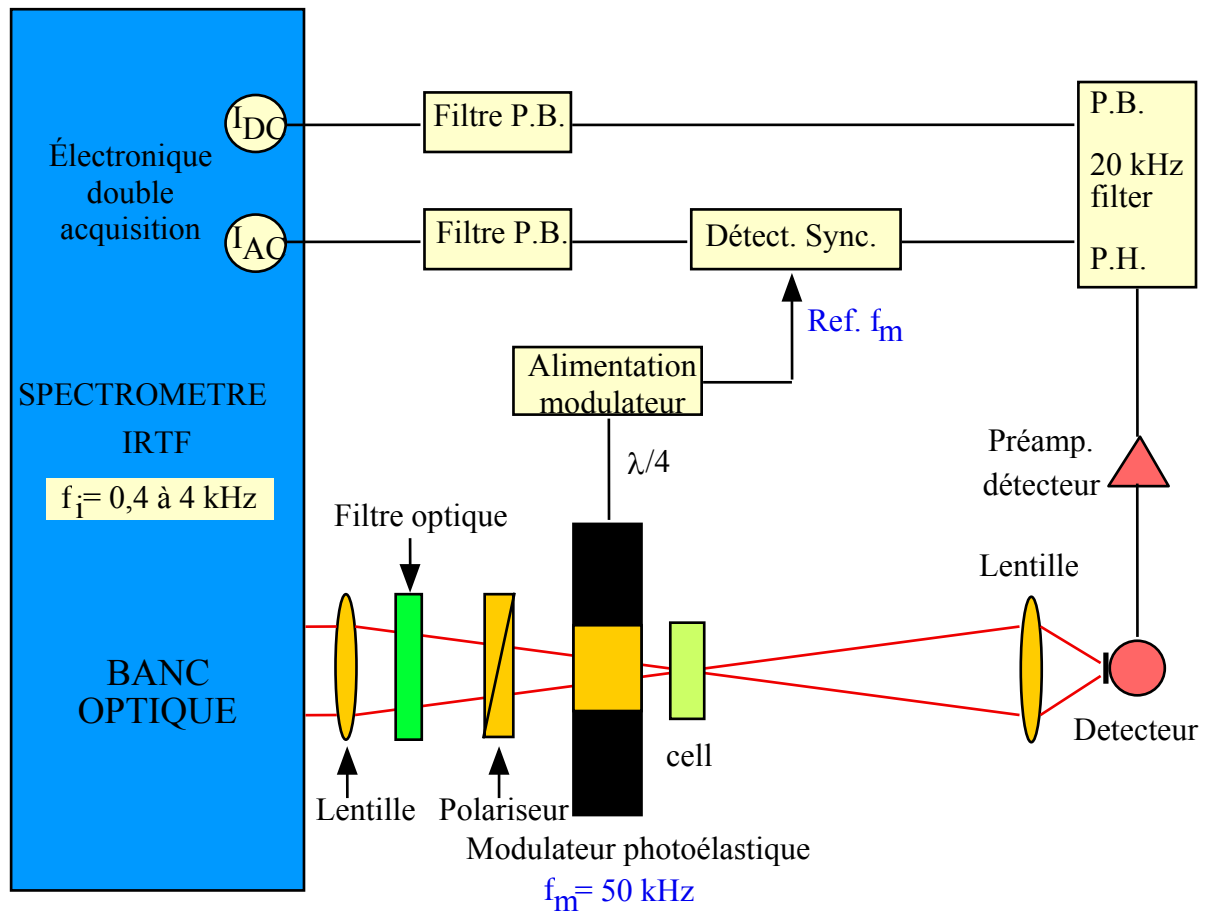


Figure 1. Schéma du montage optique du spectromètre VCD

A sa sortie de l'interféromètre (ThermoNicolet Nexus 670 FTIR), le faisceau infrarouge est modulé en intensité (du fait du balayage du miroir mobile) à une fréquence $f_i = 2V\bar{\nu}_i \in (400 - 4000\text{Hz})$, où V est la vitesse de balayage du miroir mobile, et $\bar{\nu}_i$ le nombre d'onde. Il est focalisé sur l'échantillon grâce à une lentille en fluorure de barium (BaF_2) de focale 190 mm. Le faisceau traverse ensuite un filtre optique déterminant le domaine optique dans lequel nous souhaitons travailler, puis un polariseur linéaire, et un modulateur photoélastique (PEM).

Le PEM est constitué d'un cristal de ZnSe de forme hexagonale, transparent dans l'infrarouge, sur lequel sont collés deux quartz piezoélastiques (voir figure 2). Le ZnSe est isotrope en l'absence de contrainte, mais lorsqu'on lui applique une contrainte, par l'intermédiaire des quartz, il devient anisotrope. Une tension sinusoïdale de fréquence $f_m = 50\text{ kHz}$ permet d'appliquer une contrainte périodique sur le cristal en ZnSe ; l'amplitude de cette contrainte est ajustée via l'alimentation du PEM de telle façon que le modulateur se comporte comme une lame quart d'onde à un nombre d'onde souhaité. Par conséquent, le

faisceau polarisé linéairement avant son passage à travers le PEM va en ressortir avec une polarisation circulaire modulée très rapidement à la fréquence fixe f_m , entre des états circulaires droit et gauche. Le faisceau étant modulé en intensité par le miroir mobile, il est donc doublement modulé (f_i , f_m).

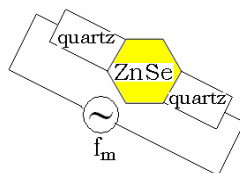


Figure 2. Schéma du modulateur photoélastique (PEM)

Il traverse ensuite l'échantillon, qui va absorber différemment la lumière polarisée circulairement droite ou gauche. Le rayonnement transmis est focalisé par une lentille de courte focale sur un détecteur quantique de type MCT (Mercure Cadmium Tellure), qui couvre tout le moyen infrarouge (4000 à 800 cm^{-1}) et qui convertit l'intensité du faisceau infrarouge en un signal électrique.

La figure 3 présente des photos du montage du spectromètre IR ThermoNicolet et du banc optique VCD qui lui est associé conçu par Thierry Buffeteau.

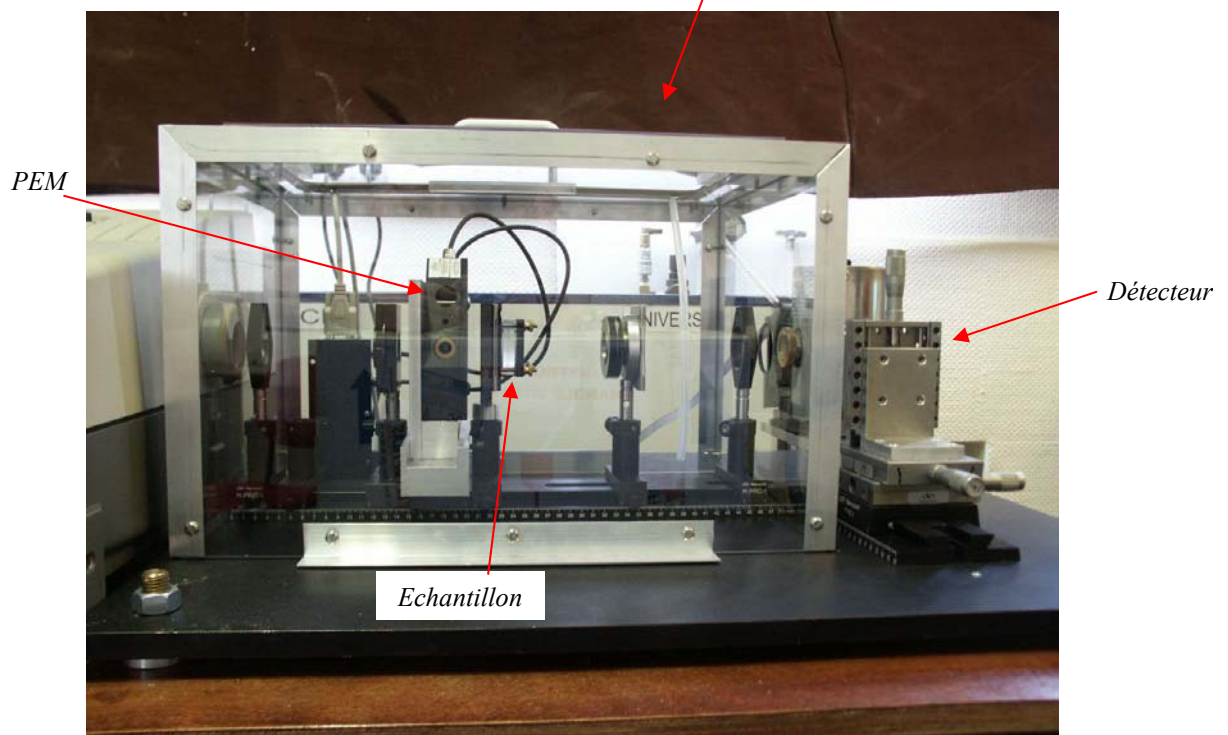
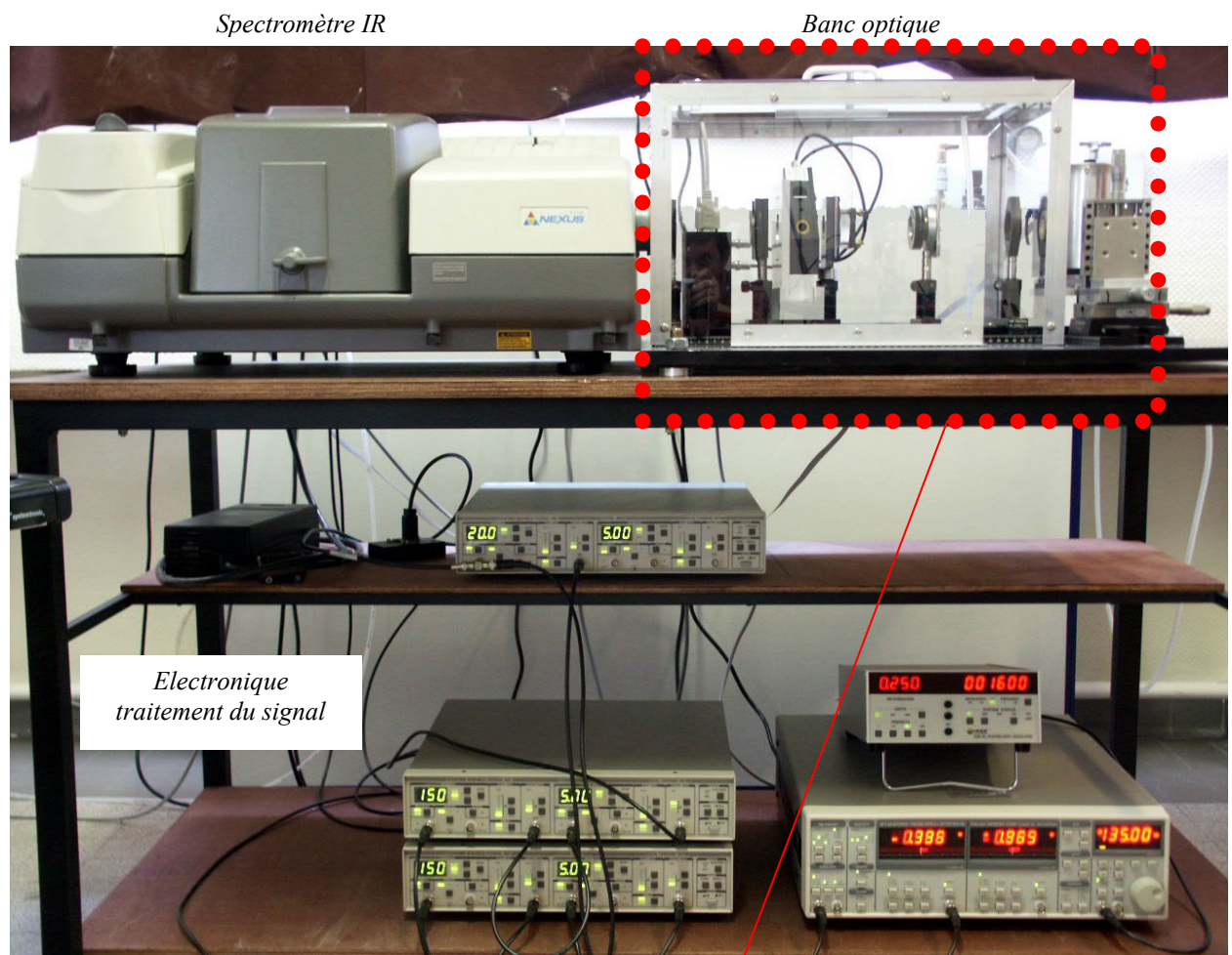


Figure 3. Photos du montage du spectromètre IR ThermoNicolet et du banc optique VCD

Voyons à présent comment le signal est traité électroniquement. Nous avons vu qu'à la sortie du PEM, le signal était doublement modulé : en intensité, à la fréquence f_i , en polarisation, à la fréquence f_m .

L'intensité du signal qui sort du détecteur est la somme de deux termes : l'un, $I_{DC}(\bar{\nu}_i)$, est uniquement modulé à f_i , l'autre, $I_{AC}(\bar{\nu}_i)$, est doublement modulé à f_i et f_m . L'intensité détectée s'écrit de la façon suivante :

$$I_D(\bar{\nu}_i) = I_0(\bar{\nu}_i) 10^{-A(\bar{\nu}_i)} \{1 + J_1[\varphi_0(\bar{\nu}_i)] G(\ln 10) \Delta A(\bar{\nu}_i) \sin[2\pi f_m t]\}$$

où : $A(\bar{\nu}_i)$ est l'absorbance de l'échantillon ;

$\Delta A(\bar{\nu}_i) = A_L(\bar{\nu}_i) - A_R(\bar{\nu}_i)$ est le dichroïsme circulaire que l'on cherche à déterminer, avec $A_L(\bar{\nu}_i)$ l'absorbance de l'échantillon pour le rayonnement polarisé circulairement gauche, et $A_R(\bar{\nu}_i)$ l'absorbance de l'échantillon pour le rayonnement polarisé circulairement droit ;

$I_0(\bar{\nu}_i)$ est l'intensité du faisceau à la sortie du polariseur ;

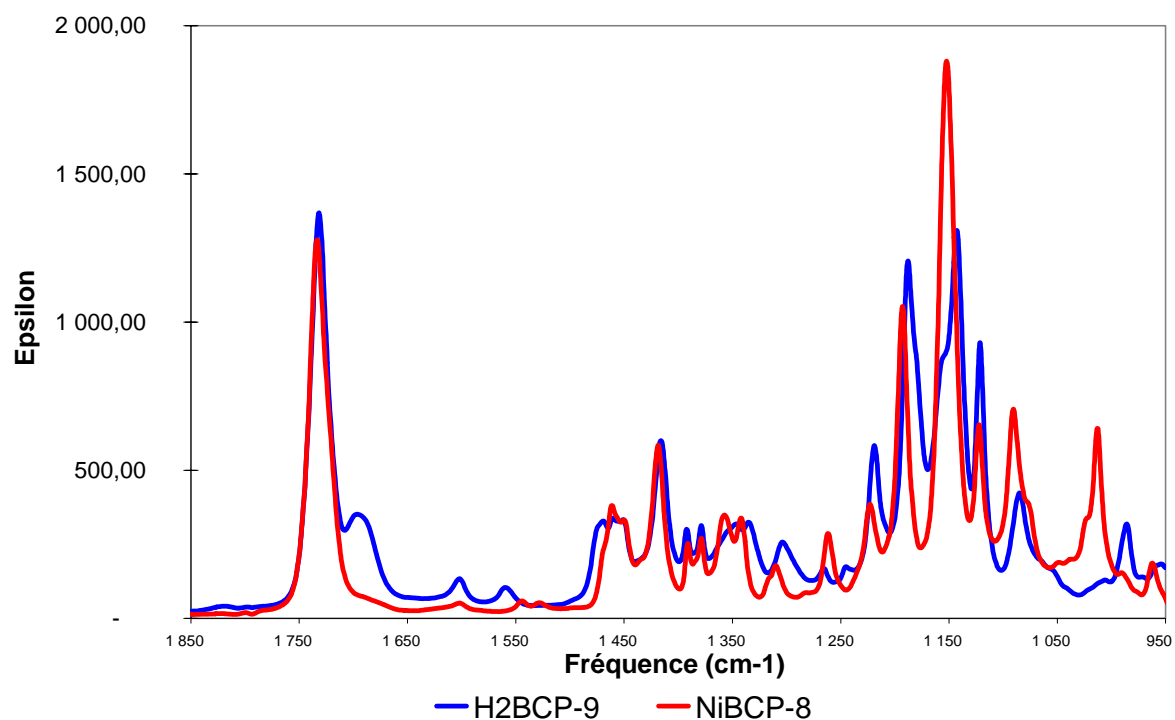
$J_1[\varphi_0(\bar{\nu}_i)] G(\ln 10)$ est une fonction d'appareil qui provient d'une part du fait que le modulateur photoélastique n'est pas rigoureusement une lame quart d'onde sur tout le domaine spectral étudié (terme $J_1[\varphi_0(\bar{\nu}_i)]$), et d'autre part des réglages électroniques utilisés lors de l'expérience (le terme $G = 10[G_{AC}/(S \cdot G_{DC})] \exp(-2V\bar{\nu}\tau)$ tient compte des différentes amplifications réalisées sur les signaux $I_{DC}(\bar{\nu}_i)$ et $I_{AC}(\bar{\nu}_i)$, ainsi que des réglages de la détection synchrone : sensibilité S et constante de temps τ). Cette fonction d'appareil peut être déterminée par une procédure de calibration.

Les termes $I_{DC}(\bar{\nu}_i)$ et $I_{AC}(\bar{\nu}_i)$ sont séparés par un filtre passe-haut / passe-bas à 20 kHz. Le signal $I_{AC}(\bar{\nu}_i)$ est ensuite démodulé par une détection synchrone, dont le signal de référence f_m est fourni par l'alimentation du PEM et dont la constante de temps τ est choisie à $100 \mu s$, de façon à ne pas trop atténuer le signal. Les deux signaux $I_{DC}(\bar{\nu}_i)$ et $I_{AC}(\bar{\nu}_i)$ sont ensuite filtrés électroniquement puis convertis simultanément sur deux cartes analogique/digitale. Le rapport de leur transformée de Fourier est ensuite effectué pour obtenir directement le dichroïsme $\Delta A(\bar{\nu})$, au terme la fonction d'appareil près.

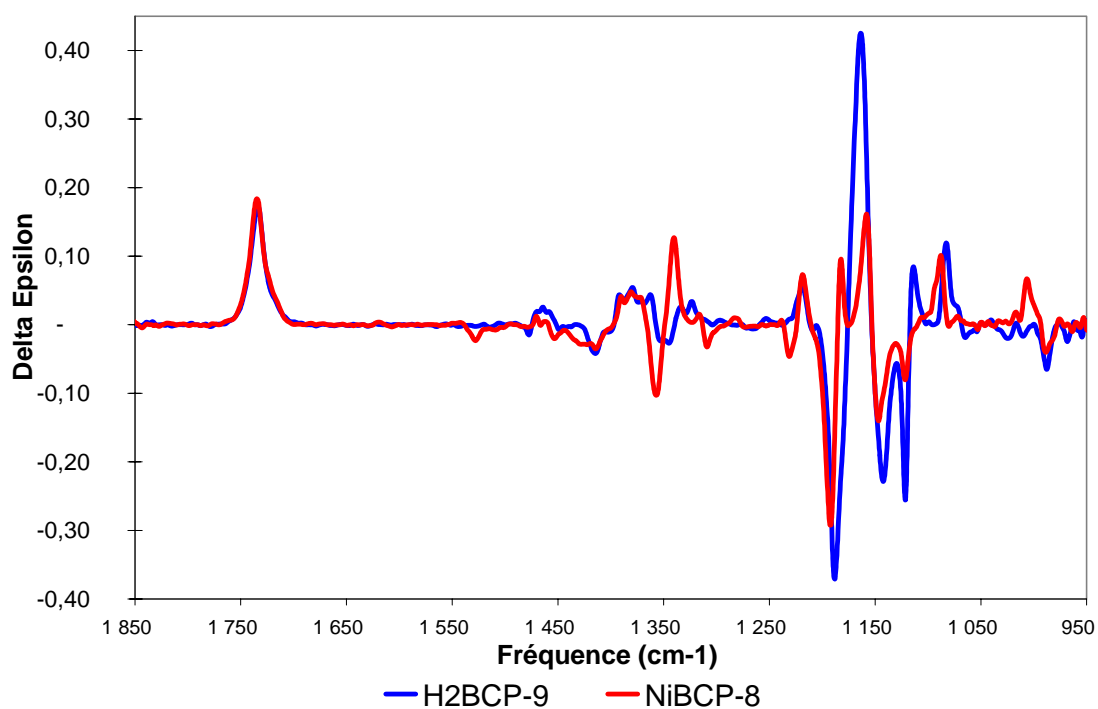
Le signal mesuré, $\Delta A(\bar{\nu})$, étant très faible (de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-6} en unité d'absorbance), il est nécessaire d'effectuer un grand nombre de mesures de façon à moyenner le bruit et à obtenir un bon rapport signal/bruit. Tous les spectres VCD présentés dans ce manuscrit ont été obtenus avec un temps d'acquisition de 24 heures.

2. Spectres expérimentaux de H₂BCP-8, H₂BCP-9, ZnBCP-8, NiBCP-8 et MnClBCP-8 entre 950 et 1850 cm⁻¹

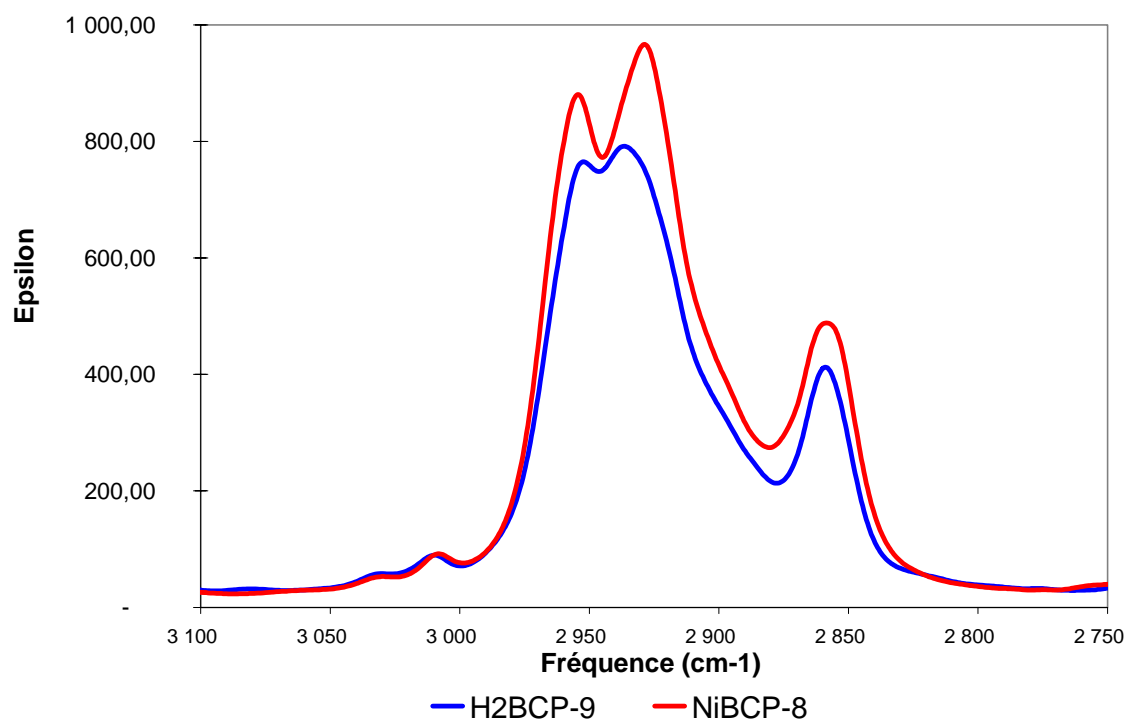
Ci-après sont présentés les spectres expérimentaux IR et VCD des chiroporphyrines bridées. Dans le chapitre VII, nous nous sommes particulièrement intéressés à la zone entre 1600 et 1800 cm⁻¹ où se trouve le mode de vibration d'élongation des fonctions carbonyle. Ici, nous présentons les spectres entre 950 et 1850 cm⁻¹. Pour certaines porphyrines, nous présentons également les spectres entre 2750 et 3100 cm⁻¹, où l'on retrouve les bandes associées aux modes de vibrations d'élongation C-H.



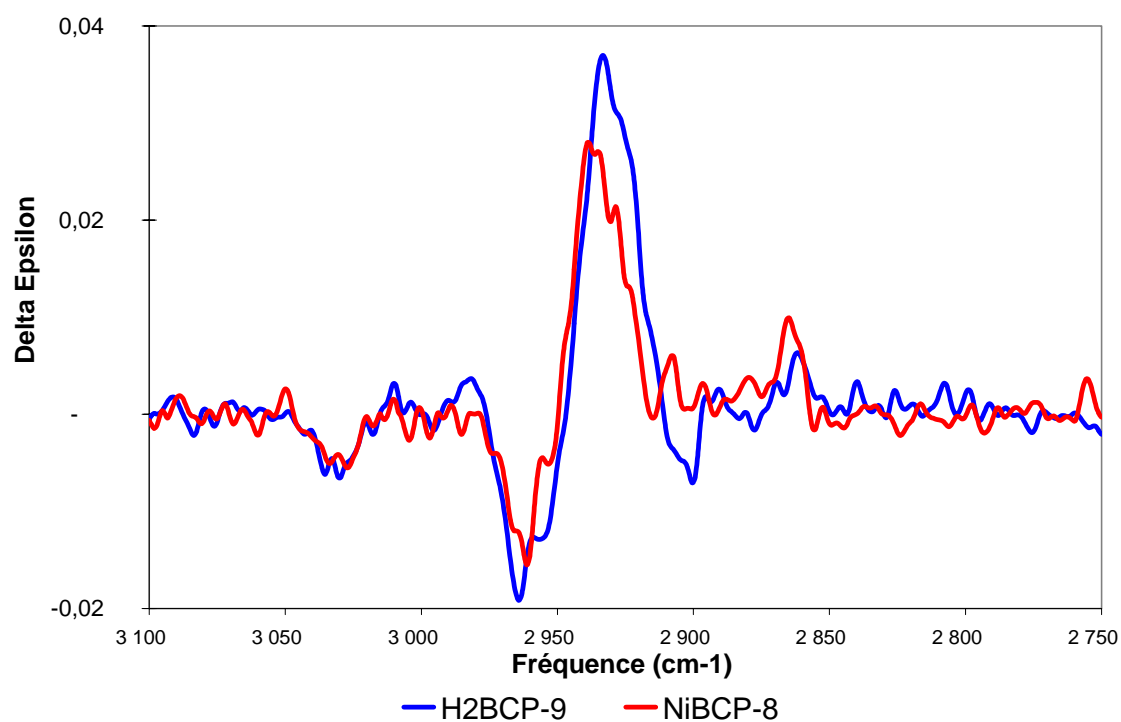
Spectres d'absorption infrarouge (950 à 1850 cm^{-1}) de H₂BCP-9 et NiBCP-8 dans CDCl_3



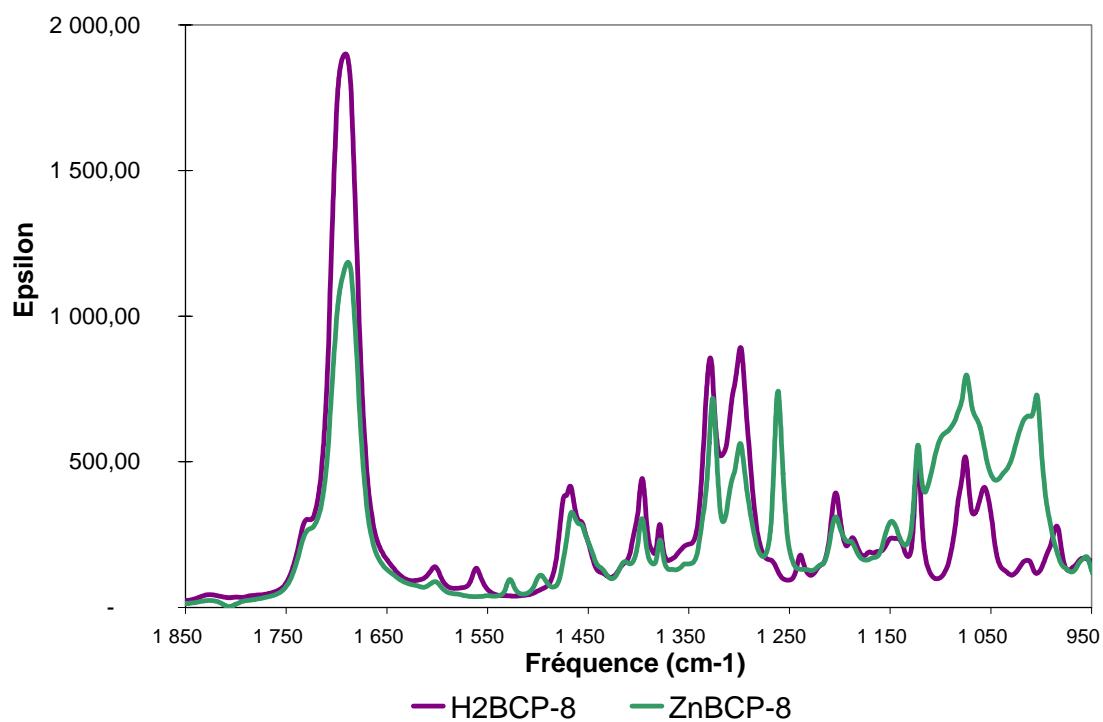
Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel (950 à 1850 cm^{-1}) de H₂BCP-9 et NiBCP-8 dans CDCl_3



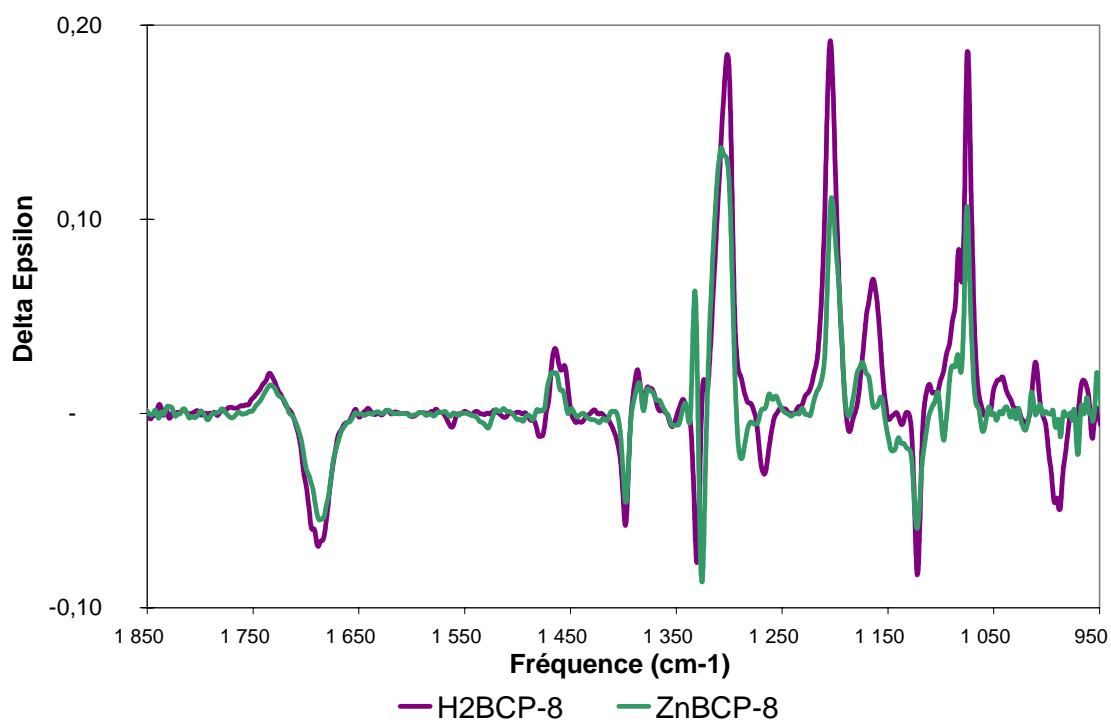
Spectres d'absorption infrarouge (2750 à 3100 cm^{-1}) de H₂BCP-9 et NiBCP-8 dans CDCl_3



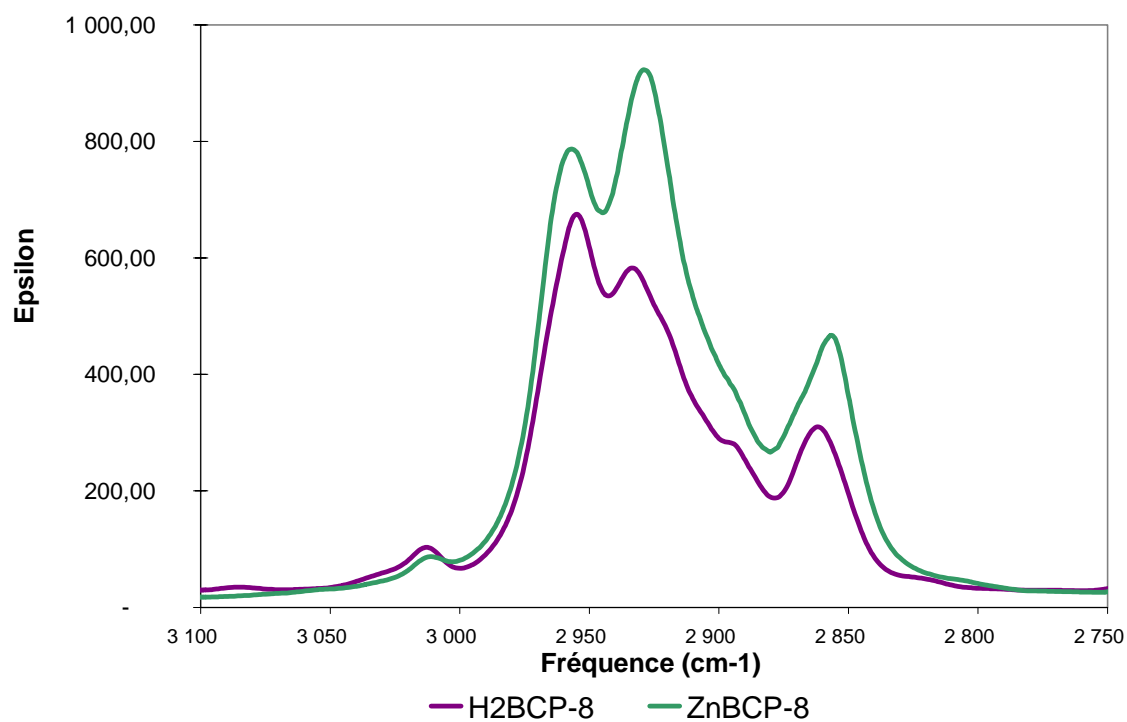
Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel (2750 à 3100 cm^{-1}) de H₂BCP-9 et NiBCP-8 dans CDCl_3



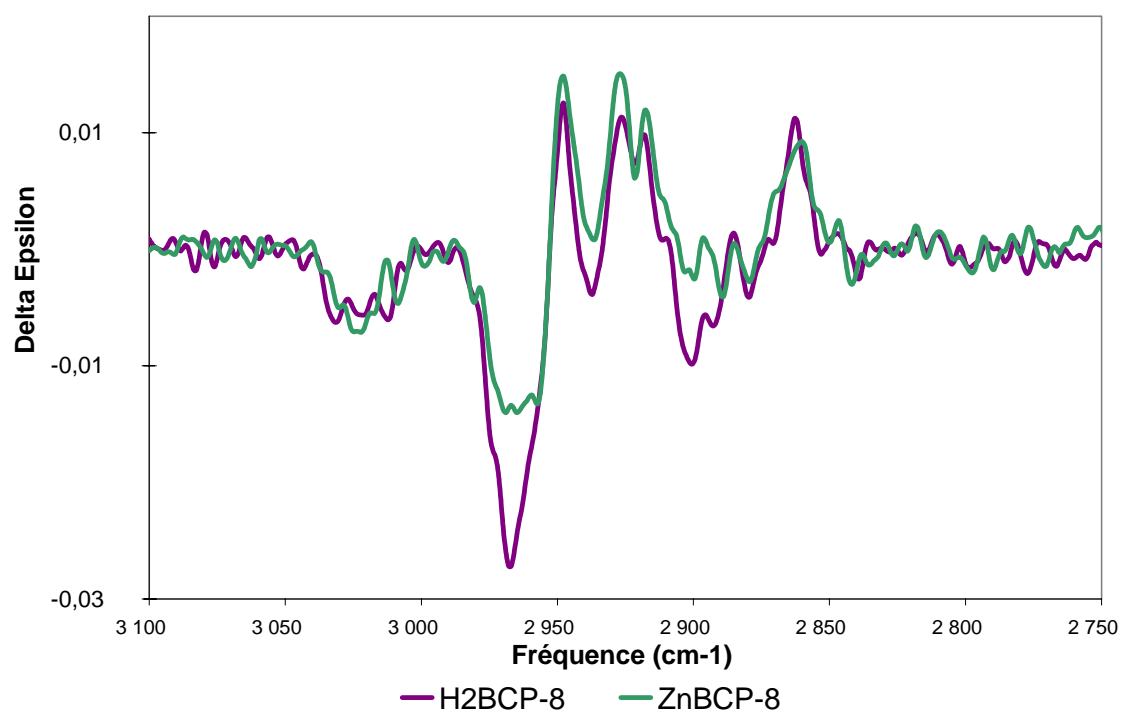
Spectres d'absorption infrarouge (950 à 1850 cm⁻¹) de H₂BCP-9 et NiBCP-8 dans CDCl₃



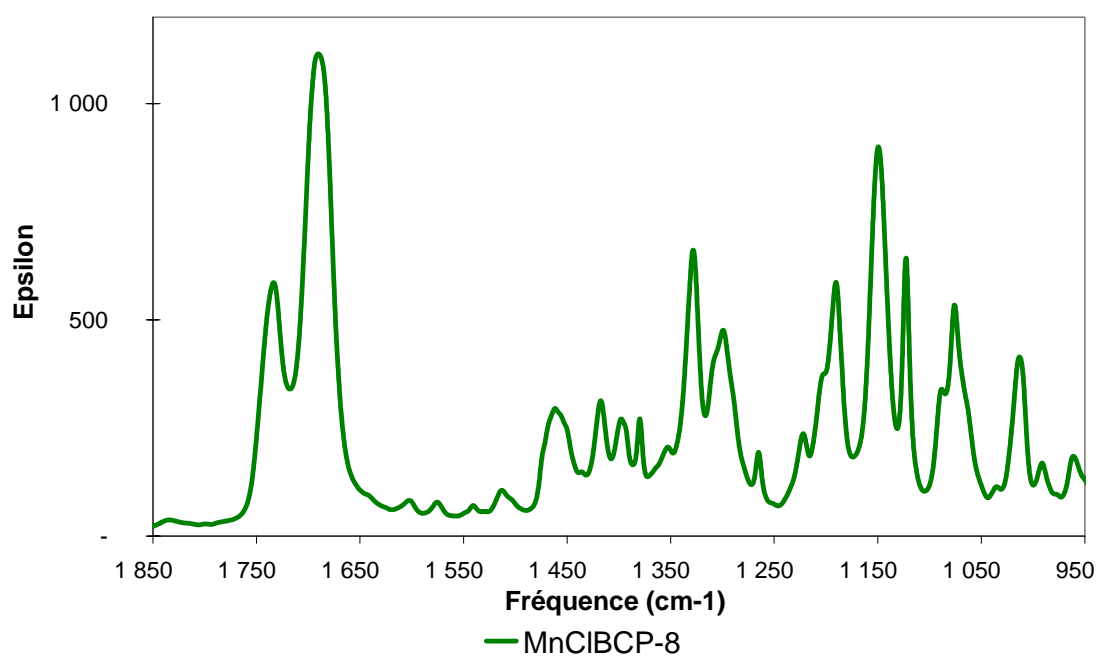
Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel (950 à 1850 cm⁻¹) de H₂BCP-9 et NiBCP-8 dans CDCl₃



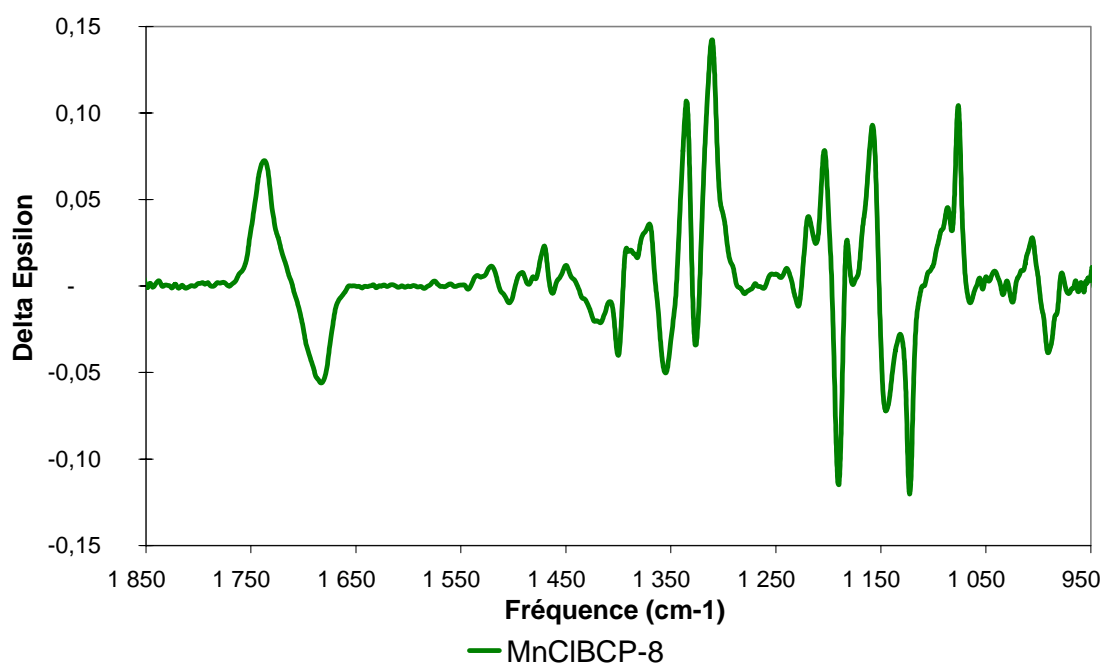
Spectres d'absorption infrarouge (2750 à 3100 cm⁻¹) de H₂BCP-8 et ZnBCP-8 dans CDCl₃



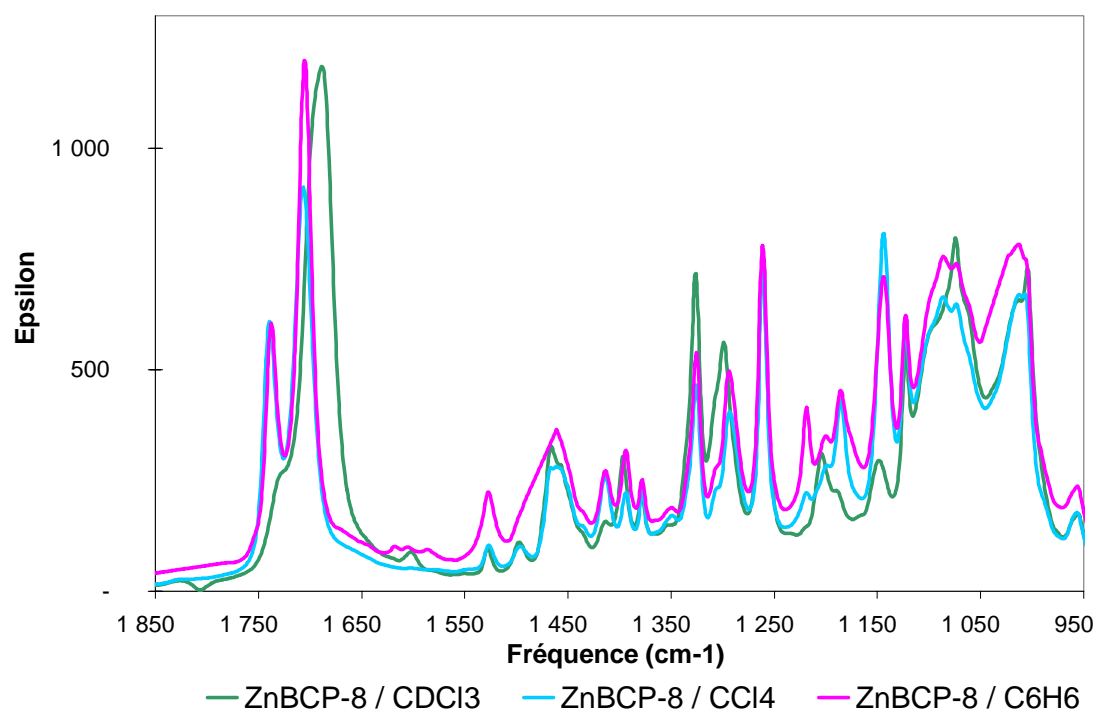
Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel (2750 à 3100 cm⁻¹) de H₂BCP-8 et ZnBCP-8 dans CDCl₃



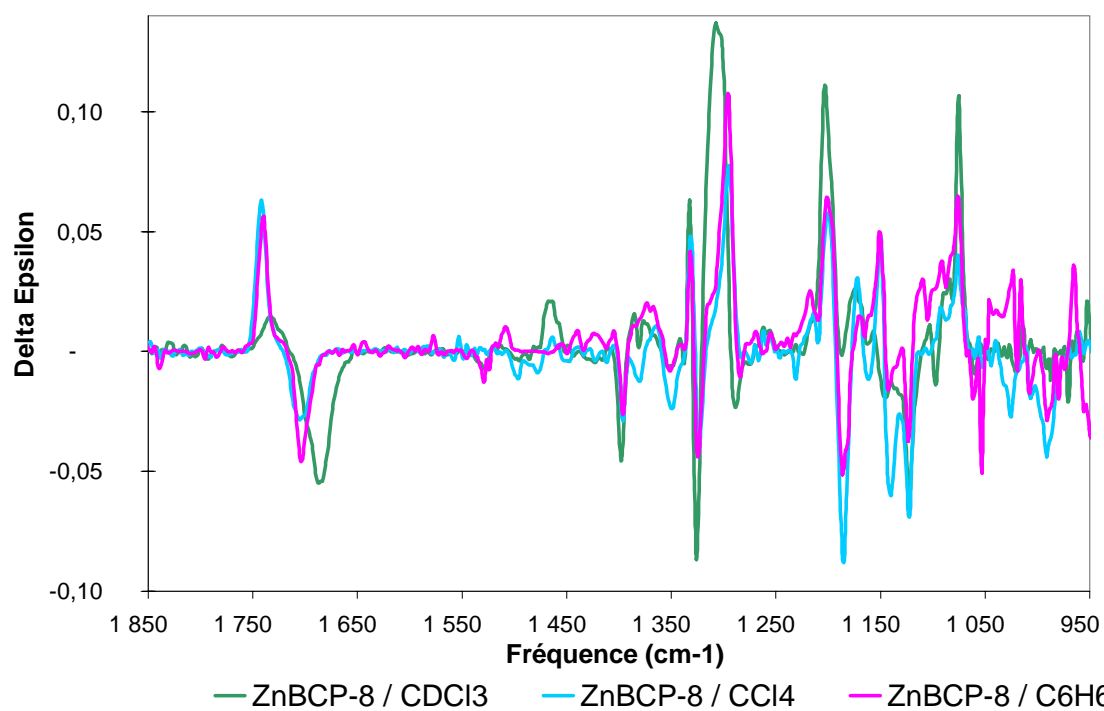
Spectre d'absorption infrarouge (950 à 1850 cm⁻¹) de MnClBCP-8 dans CDCl₃



Spectre de dichroïsme circulaire vibrationnel (950 à 1850 cm⁻¹) de MnClBCP-8 dans CDCl₃



Spectres d'absorption infrarouge (950 à 1850 cm^{-1}) de ZnBCP-8 dans trois solvants



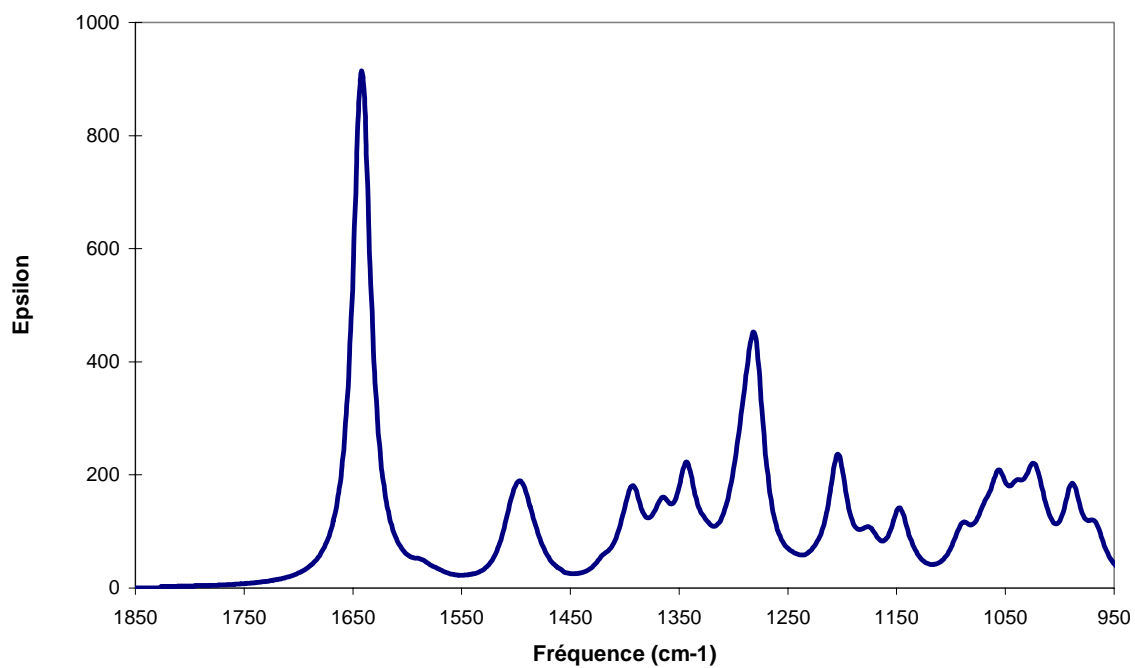
Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel (950 à 1850 cm^{-1}) de ZnBCP-8 dans trois solvants

3. Spectres IR et VCD calculés de NiBCP-8 et ZnBCP-8

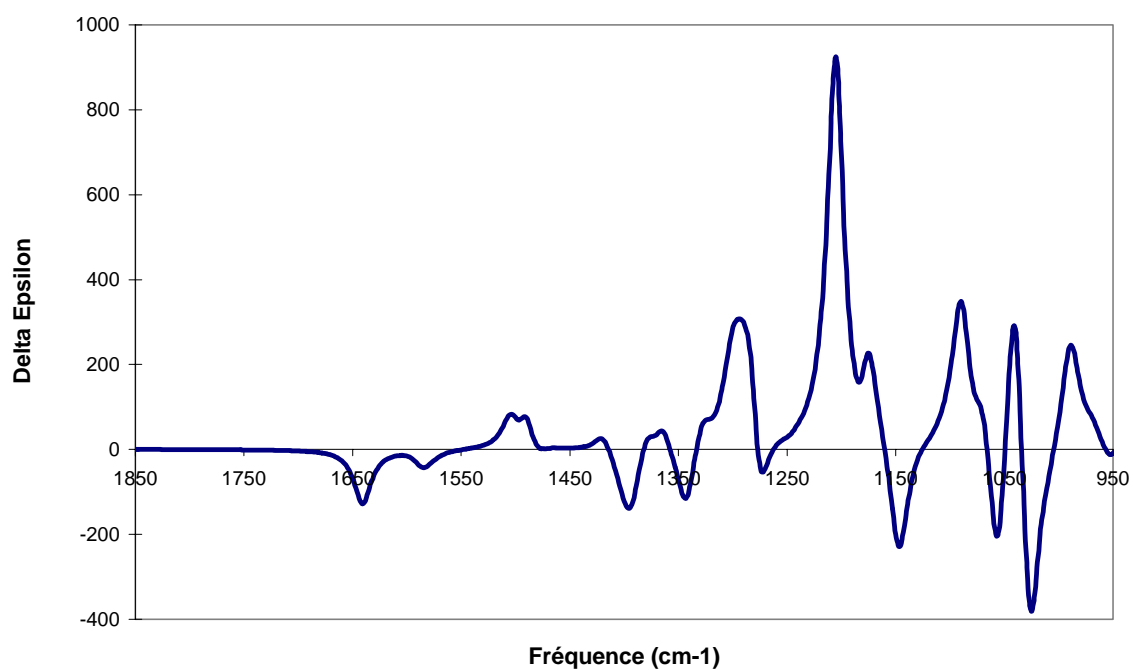
Pour NiBCP-8 et ZnBCP-8, les conformères $\alpha\beta\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$ ont été calculés et optimisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour ces calculs, la fonctionnelle utilisée est la PBE (Perdew, Burke et Ernzerhof)¹, les bases utilisées sont la tzvp (triple zeta avec fonctions de polarisation) pour Ni et Zn, la 6-31G* pour les atomes d'azote, et la 6-31G pour les atomes de carbone, oxygène et hydrogène. Les spectres ont été reconstruits en utilisant des lorentziennes de demi-largeur à demi-intensité fixée (5 cm^{-1}).

Les spectres IR et VCD calculés sont présentés individuellement pour $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -NiBCCP-8, $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8, $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-8. Ils sont ensuite comparés aux spectres expérimentaux.

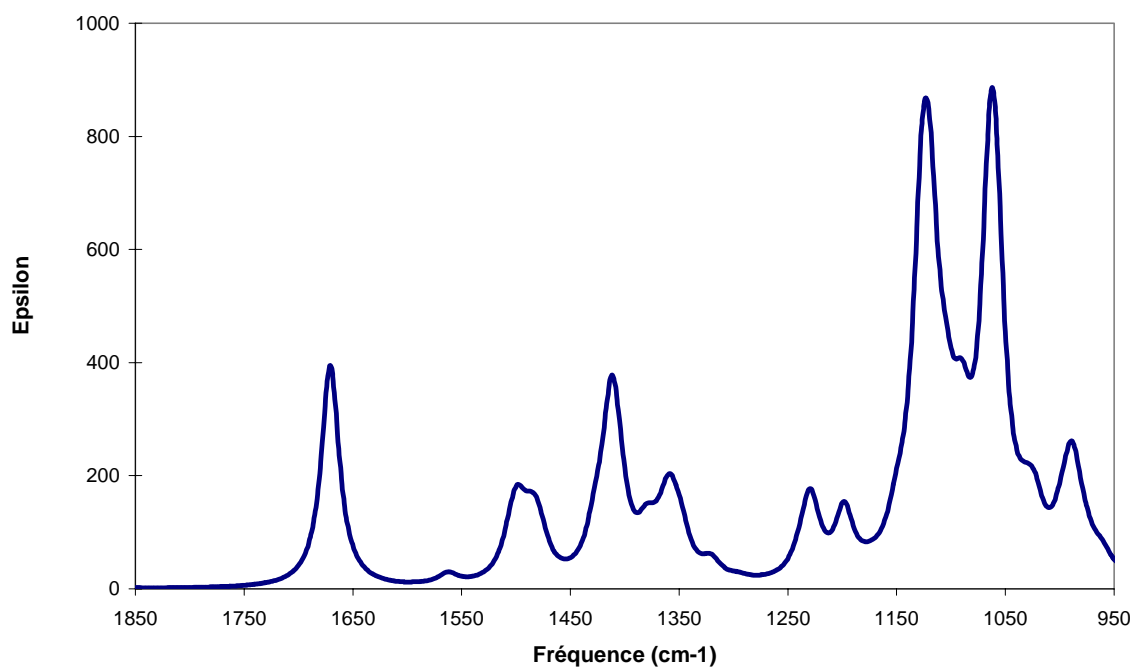
¹ Perdew, J. R. ; Burke, K. ; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865. Erratum : *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.



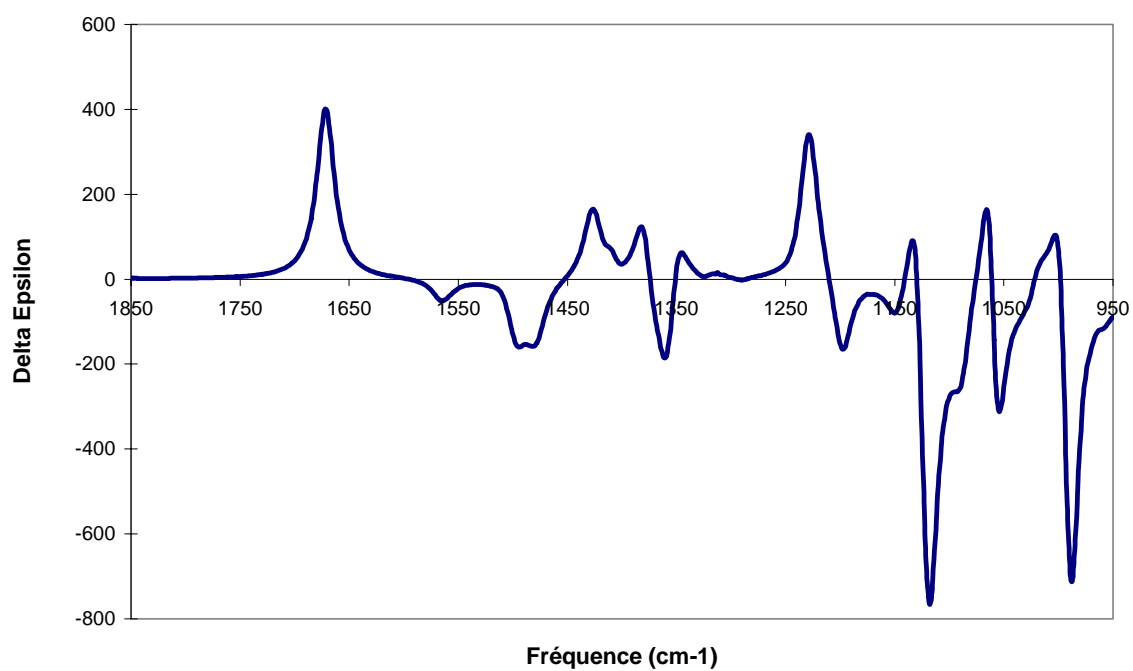
Spectre d'absorption infrarouge calculé pour la géométrie optimisée de $\alpha\alpha\alpha$ -NiBCP-8



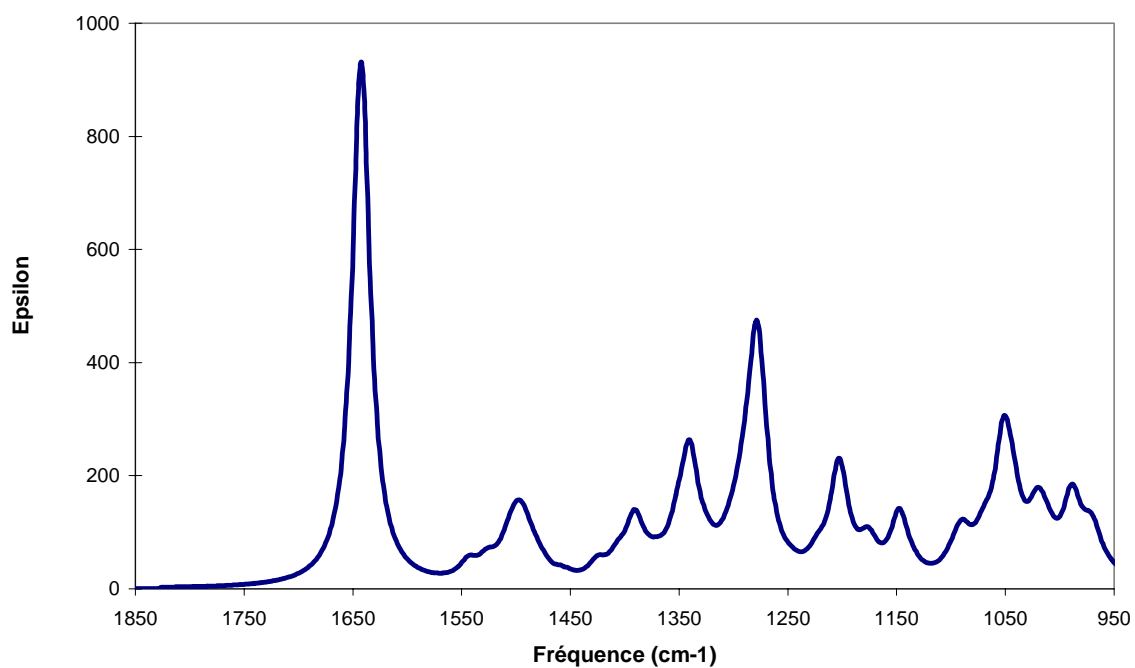
Spectre de dichroïsme circulaire vibrationnel calculé pour la géométrie optimisée de $\alpha\alpha\alpha$ -NiBCP-8



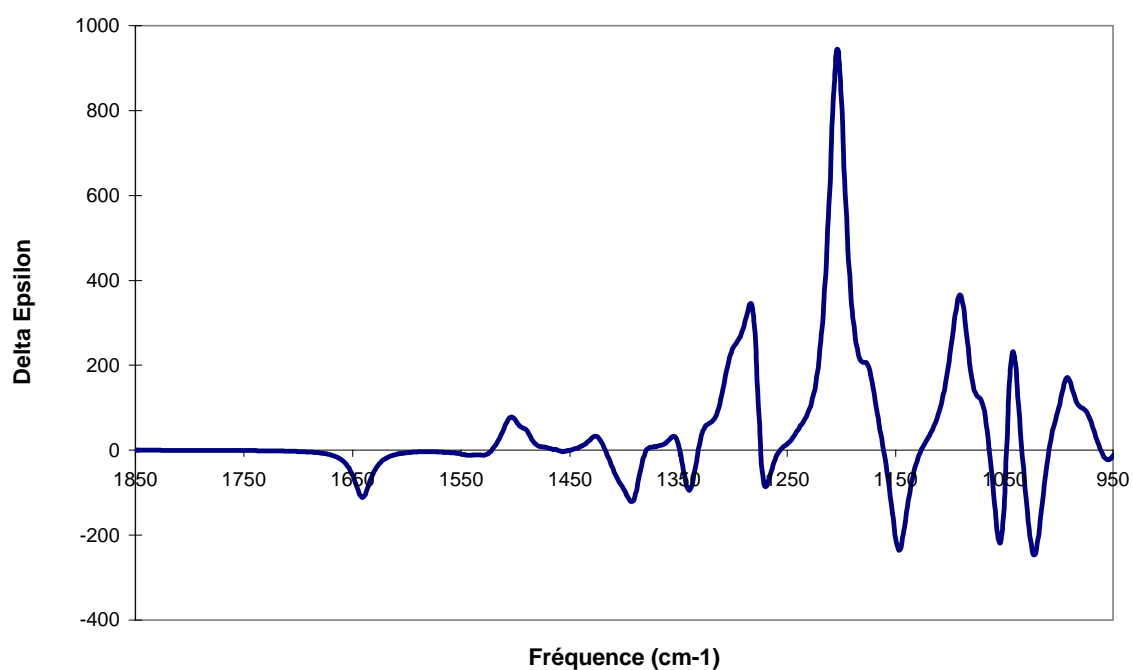
Spectre d'absorption infrarouge calculs pour la géométrie optimisée de $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8



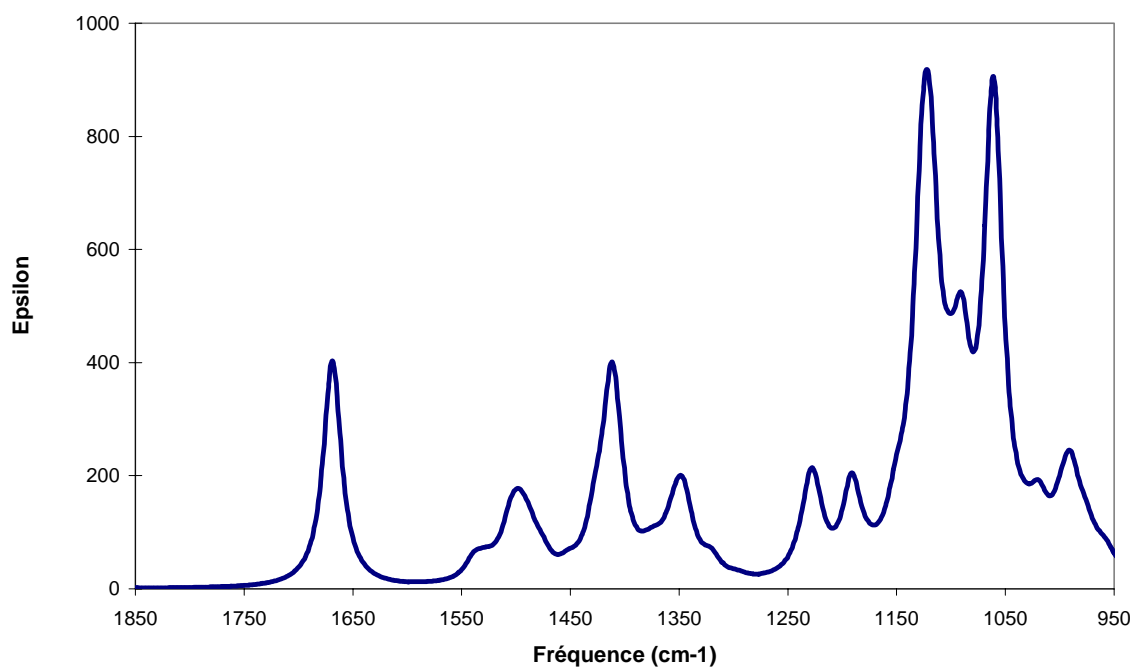
Spectre de dichroïsme circulaire vibrationnel calculé pour la géométrie optimisée de $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8



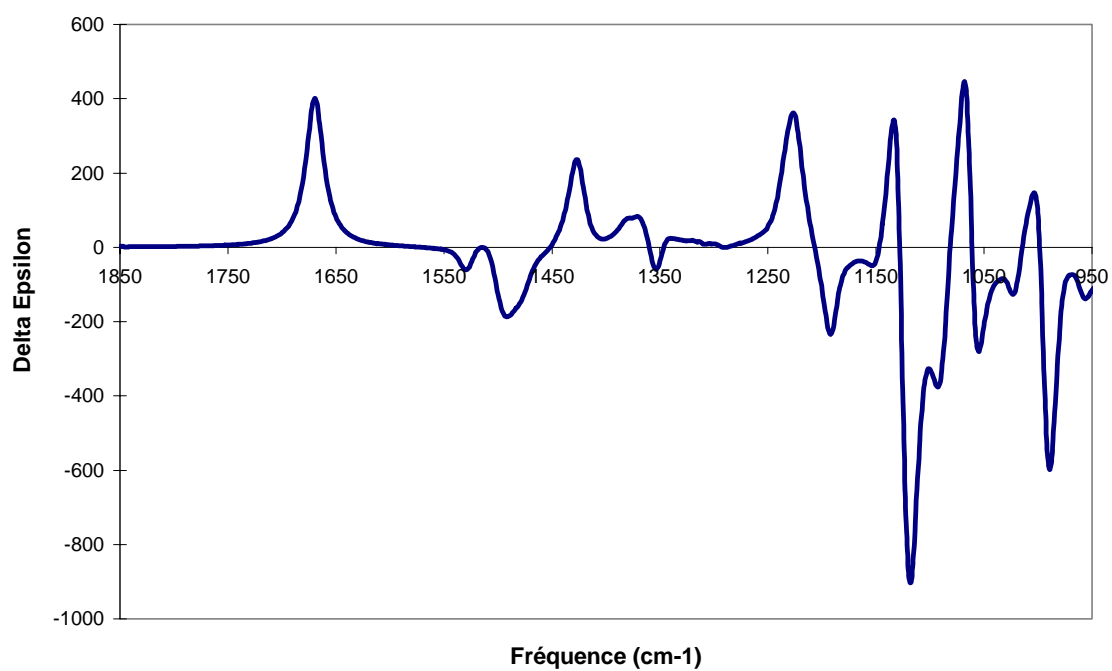
Spectre d'absorption infrarouge calculé pour la géométrie optimisée de $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8



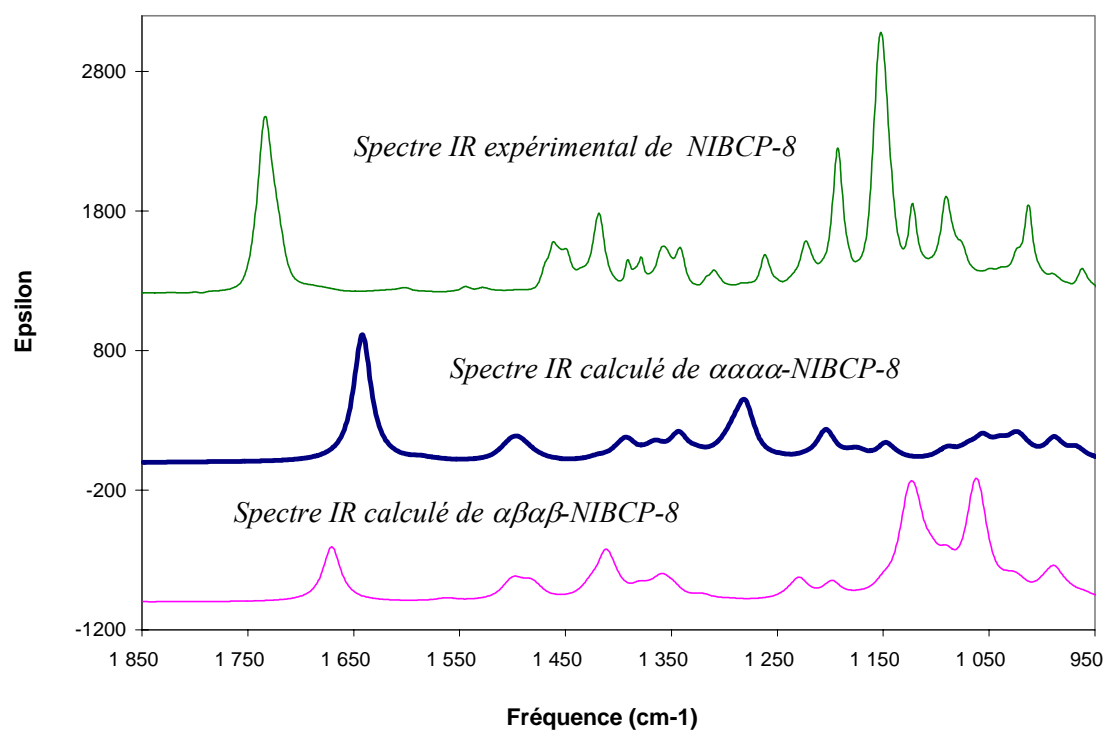
Spectre de dichroïsme circulaire vibrationnel calculé pour la géométrie optimisée de $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8



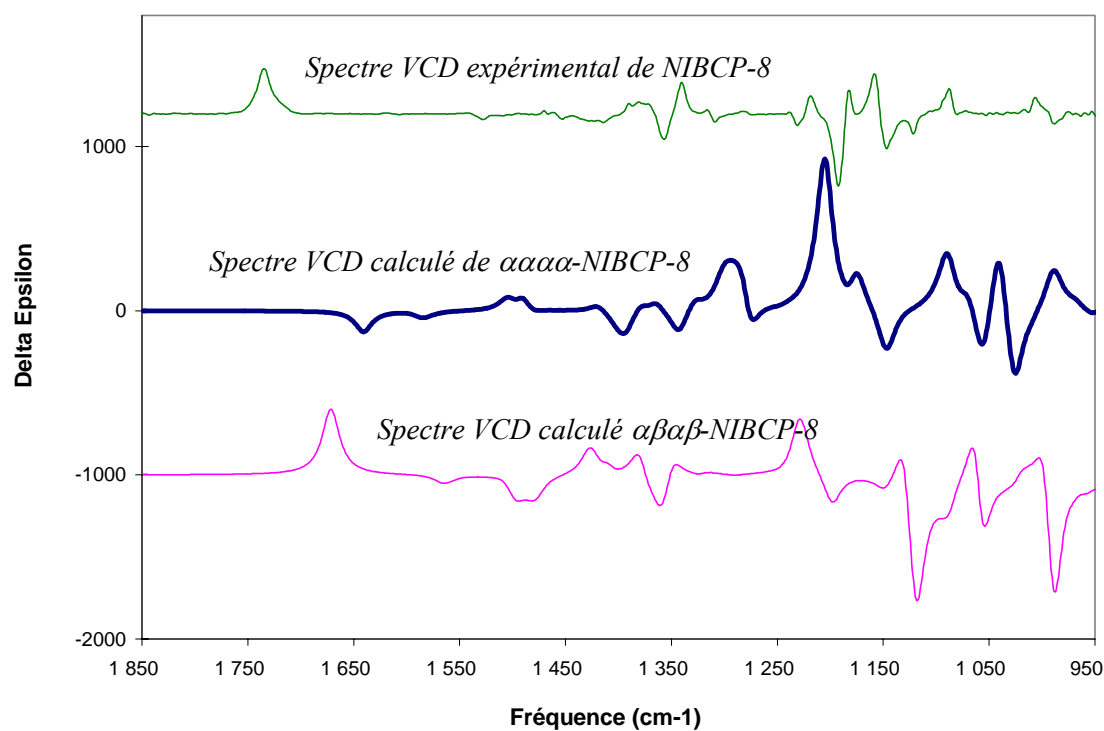
Spectre d'absorption infrarouge calculé pour la géométrie optimisée de $\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-8



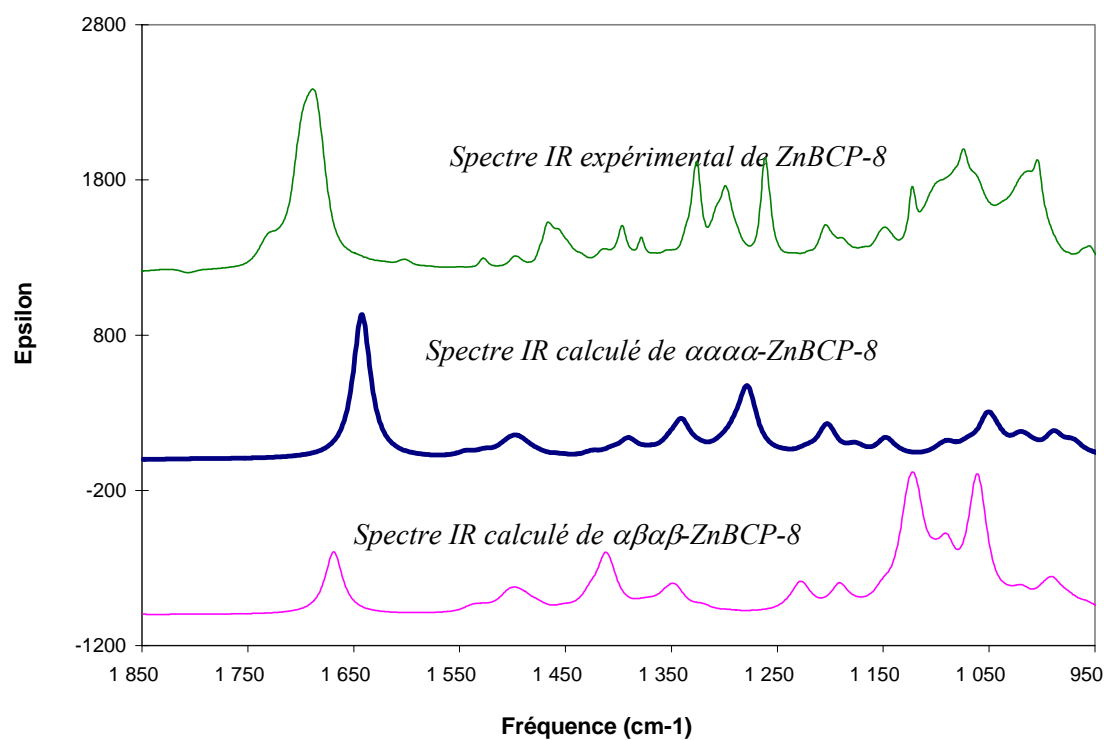
Spectre de dichroïsme circulaire vibrationnel calculé pour la géométrie optimisée de $\alpha\beta\alpha\beta$ -ZnBCP-8



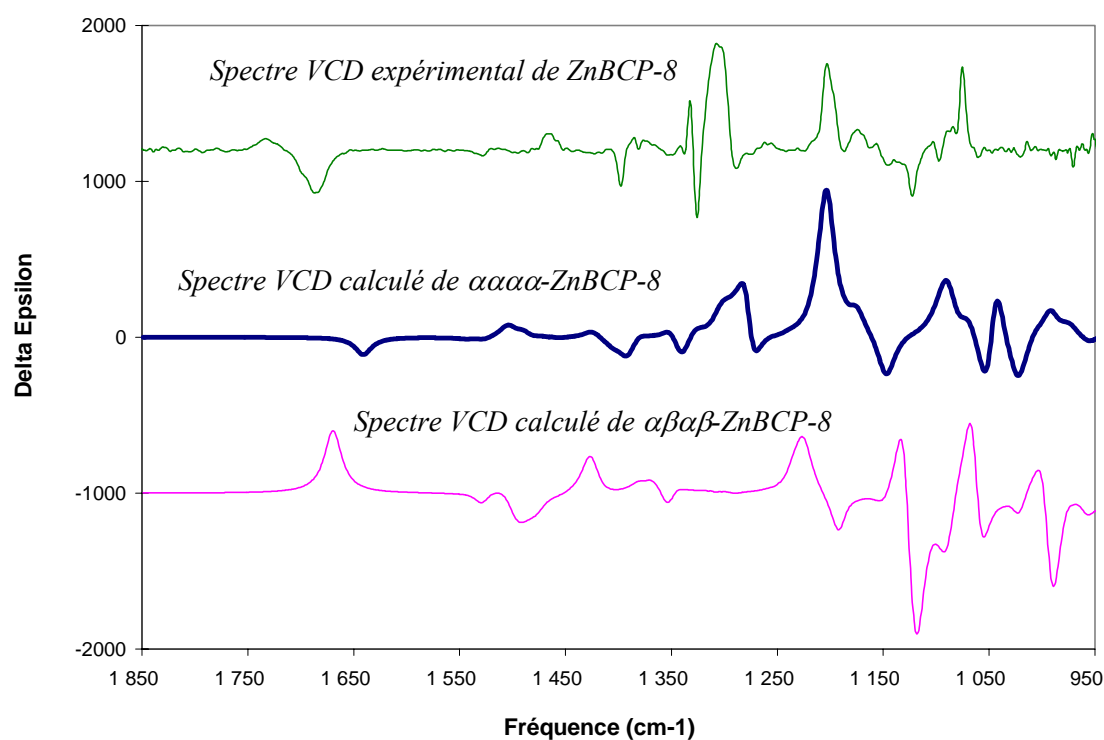
Spectres d'absorption infrarouge calculés pour les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -NiBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8 : comparaison avec le spectre expérimental.



Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel calculés pour les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -NiBCP-8 et $\alpha\beta\alpha\beta$ -NiBCP-8, comparaison avec le spectre expérimental



Spectres d'absorption infrarouge calculés pour les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 et $\alpha\beta\alpha$ -ZnBCP-8, comparaison avec le spectre expérimental.



Spectres de dichroïsme circulaire vibrationnel calculés pour les atropoisomères $\alpha\alpha\alpha$ -ZnBCP-8 et $\alpha\beta\alpha$ -ZnBCP-8, comparaison avec le spectre expérimental.

RÉSUMÉ

Une série de chiroporphyrines bridées et leurs complexes métalliques, dans lesquels les substituants *méso* adjacents, dérivés du biocartol, sont liés deux à deux par une bride de n groupements méthylènes, a été préparée. Ces composés peuvent exister sous la forme de quatre atropoisomères ($\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha\alpha\alpha\beta$ ou $\alpha\alpha\beta\beta$) suivant que les substituants *méso* sont orientés au-dessus (α) ou en dessous (β) du plan moyen de la porphyrine. Nous avons caractérisé la conformation de ces porphyrines chirales à l'aide de plusieurs techniques spectroscopiques : résonance magnétique nucléaire du proton, dichroïsme circulaire électronique, et dichroïsme circulaire vibrationnel. Ces deux dernières techniques se sont révélées particulièrement utiles pour la caractérisation conformationnelle des métallochiroporphyrines paramagnétiques. La chiroporphyrine comportant les brides les plus courtes ($n = 8$), ainsi que son complexe de zinc, peuvent être isolés à l'état solide sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$, mais en solution ils sont soumis à des équilibres conformationnels aboutissant à des distributions d'atropoisomères qui dépendent fortement du solvant et de la concentration. L'addition de pipéridine en position axiale sur le complexe de zinc a une influence importante sur la distribution des atropoisomères. Inspirés par cette remarquable flexibilité conformationnelle, nous avons tenté de contrôler la forme moléculaire de quelques complexes métalliques dans cette série par plusieurs méthodes. Nos résultats démontrent qu'il est possible d'induire des changements conformationnels de grande ampleur ($\alpha\alpha\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta\alpha\beta$) dans les complexes de nickel(II) et de manganèse(II/III) par application d'un signal chimique ou rédox qui modifie l'occupation de l'orbitale stéréochimiquement active $3d_{x^2-y^2}$. Les basculements conformationnels observés sont réversibles. La bistabilité moléculaire que nous avons mise en évidence dans ces systèmes est potentiellement intéressante pour la conception de dispositifs nanoélectroniques tels que les mémoires moléculaires non volatiles.

Mots clés :

Porphyrines chirales

Équilibres atropoisomériques

Dichroïsme circulaire électronique

Spectroscopie infrarouge

Bistabilité moléculaire

Contrôle de la conformation

Dichroïsme circulaire vibrationnel

Résonance magnétique nucléaire du proton